

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-100550

(43)Date of publication of application : 12.04.1994

(51)Int.Cl.

C07D271/06
A01N 43/82
C07C255/50
C07D285/08
C07D291/04

(21)Application number : 05-184950

(71)Applicant : NISSAN CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 27.07.1993

(72)Inventor : YAGI KAZUO
OGURA TOMOYUKI
ISHII SHIGERU
UMEHARA TOSHIYUKI
KUDO MASAKI
INOUE YOICHI

(30)Priority

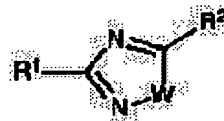
Priority number : 04210394 Priority date : 06.08.1992 Priority country : JP

(54) DIAZOLE DERIVATIVE AND NOXIOUS LIFE CONTROLLING AGENT

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a new compound having excellent insecticidal and miticidal activities against various farm vermin and spider mite, harmless to mammals, fish and beneficial insects and useful as a harmful life controlling agent.

CONSTITUTION: The compound of formula I [W is O or S; one of R¹ and R² is (substituted) 1-6C alkyl, (substituted) 3-15C cycloalkyl, (substituted) amino, 1-6C alkoxy, etc., and the other is 3 to 5-substituted phenyl], e.g. 3-(2,4,6-trichlorophenyl)-5-(t-butyl)-1,2,4-oxadiazole. The compound of formula I can be produced by reacting a 1,3,4-oxathiazol-2-one derivative of formula II (X is halogen, 1-4C haloalkyl, 1-4C alkoxy, cyano, nitro, amino, etc.; (n) is 3-5) with a nitrile of the formula R⁷CN (R⁷ is alkoxy carbonyl).



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than

the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-100550

(43)公開日 平成6年(1994)4月12日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 7 D 271/06				
A 0 1 N 43/82	1 0 4	8930-4H		
C 0 7 C 255/50		9357-4H		
C 0 7 D 285/08				
291/04				

審査請求 未請求 請求項の数12(全 38 頁)

(21)出願番号 特願平5-184950

(22)出願日 平成5年(1993)7月27日

(31)優先権主張番号 特願平4-210394

(32)優先日 平4(1992)8月6日

(33)優先権主張国 日本(JP)

(71)出願人 000003986

日産化学工業株式会社

東京都千代田区神田錦町3丁目7番地1

(72)発明者 八木 和生

千葉県船橋市坪井町722番地1日産化学工業株式会社中央研究所内

(72)発明者 小倉 友幸

千葉県船橋市坪井町722番地1日産化学工業株式会社中央研究所内

(72)発明者 石井 茂

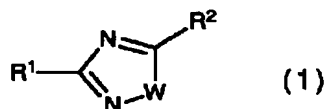
千葉県船橋市坪井町722番地1日産化学工業株式会社中央研究所内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ジアゾール誘導体および有害生物防除剤

(57)【要約】 (修正有)

【構成】 式(1)：



〔式中R¹, R²の何れか一方は(置換)C₁~6アルキル基、(置換)C₃~15シクロアルキル基、(置換)アミノ基、C₁~6アルコキシ基、C₁~6アルキルチオ基等で、他方は3乃至5置換フェニル基であり；WはO又はSである〕で表されるジアゾール誘導体及び有害生物防除剤並びにその中間体。

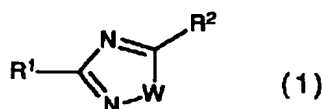
【効果】 多くの農業害虫に対して優れた殺虫活性を有し、かつ哺乳類、魚類及び益虫に対しては、ほとんど悪影響を及ぼさない。

(2)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式(1)：

【化1】



〔式中、Wは、酸素原子または硫黄原子を表し、
 R^1 および R^2 は、いずれか一方が、置換されていてもよい $\text{C}_1 \sim 6$ アルキル基（但し、その置換基は、アミノ基、アルキルアミノ基、ハロゲン原子、水酸基、メルカプト基、アルコキシ基、ハロアルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アルキルカルボニルオキシ基、アルキルチオ基、ハロアルキルチオ基、アルキルスルホキサイド基、ハロアルキルスルホキサイド基、アルキルスルホニル基、ハロアルキルスルホニル基またはシアノ基である）、置換されていてもよい $\text{C}_3 \sim 15$ シクロアルキル基（但し、その置換基は、アルキル基、ハロアルキル基、ハロゲン原子、アミノ基、アルキルアミノ基、水酸基、メルカプト基、シアノ基、アルコキシ基、ハロアルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アルキルカルボニルオキシ基、アルキルチオ基、ハロアルキルチオ基、アルキルスルホキサイド基、ハロアルキルスルホキサイド基、アルキルスルホニル基、またはハロアルキルスルホニル基である。）、置換されていてもよい $\text{C}_3 \sim 15$ シクロアルケニル基（但し、その置換基は、アルキル基、ハロアルキル基、ハロゲン原子、アミノ基、アルキルアミノ基、水酸基、メルカプト基、シアノ基、アルコキシ基、ハロアルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アルキルカルボニルオキシ基、アルキルチオ基、ハロアルキルチオ基、アルキルスルホキサイド基、ハロアルキルスルホキサイド基、アルキルスルホニル基、またはハロアルキルスルホニル基である。）、置換されていてもよいアミノ基（但し、その置換基はアルキル基、ハロアルキル基、アルコキシカルボニル基またはホルミル基である。）、 $\text{C}_2 \sim 6$ アルケニル基、 $\text{C}_2 \sim 6$ ハロアルケニル基、 $\text{C}_2 \sim 6$ アルキニル基、 $\text{C}_2 \sim 6$ ハロアルキニル基、 $\text{C}_1 \sim 6$ アルコキシ基、 $\text{C}_1 \sim 6$ ハロアルコキシ基、 $\text{C}_2 \sim 6$ アルコキシカルボニル基、 $\text{C}_2 \sim 6$ アルキルカルボニルオキシ基、 $\text{C}_1 \sim 6$ アルキルチオ基、 $\text{C}_1 \sim 6$ ハロアルキルチオ基、 $\text{C}_1 \sim 6$ アルキルスルホキサイド基、 $\text{C}_1 \sim 6$ ハロアルキルスルホキサイド基、 $\text{C}_1 \sim 6$ アルキルスルホニル基、 $\text{C}_1 \sim 6$ ハロアルキルスルホニル基、水素原子、ハロゲン原子、アミノ基、水酸基、またはメルカプト基を表し、 R^1 および R^2 のいずれか他方が、3置換、4置換もしくは5置換のフェニル基であり、その置換基はそれぞれ独立に、ハロゲン原子、 $\text{C}_1 \sim 4$ ハロアルキル基、 $\text{C}_1 \sim 4$ アルコキシ基、 $\text{C}_1 \sim 4$ ハロアルコキシ基、 $\text{C}_1 \sim 4$ アルキルチオ基、 $\text{C}_1 \sim 4$ ハロアルキルチオ基、 $\text{C}_1 \sim 4$ アルキルスルホ

2

キサイド基、 $\text{C}_1 \sim 4$ ハロアルキルスルホキサイド基、 $\text{C}_1 \sim 4$ アルキルスルホニル基、 $\text{C}_1 \sim 4$ ハロアルキルスルホニル基、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、 $\text{C}_1 \sim 4$ アルキルアミノ基または $\text{C}_1 \sim 4$ ハロアルキルアミノ基を表す。（但し、一般式(1)中のWが酸素原子で、且つフェニル基の置換基が2, 4, 5-位の3置換体の場合には、5位の置換基が、 $\text{C}_1 \sim 6$ アルコキシ基または $\text{C}_1 \sim 6$ ハロアルコキシ基である場合は除く。また、一般式(1)中の R^1 が $\text{C}_1 \sim 4$ アルキルで、且つWが酸素原子の場合には、フェニル基の置換基は2位がアミノ基で、3位が臭素原子で、5位がニトロ基の場合は除く。）で表されるジアゾール誘導体。

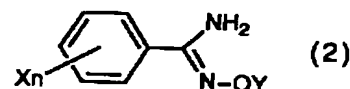
【請求項2】 請求項1記載のジアゾール誘導体の1種または2種以上を有効成分として含有する有害生物防除剤。

【請求項3】 3, 5-ジクロロ-4-シアノベンゾトリフルオライド。

【請求項4】 3, 5-ジクロロ-4-フルオロベンゾトリフルオライドと金属シアナイドとを反応させることを特徴とする請求項3記載の3, 5-ジクロロ-4-シアノベンゾトリフルオライドの製造法。

【請求項5】 一般式(2)：

【化2】



〔式中Xは、ハロゲン原子、 $\text{C}_1 \sim 4$ ハロアルキル基、 $\text{C}_1 \sim 4$ アルコキシ基、 $\text{C}_1 \sim 4$ ハロアルコキシ基、 $\text{C}_1 \sim 4$ アルキルチオ基、 $\text{C}_1 \sim 4$ ハロアルキルチオ基、 $\text{C}_1 \sim 4$ アルキルスルホキサイド基、 $\text{C}_1 \sim 4$ ハロアルキルスルホキサイド基、 $\text{C}_1 \sim 4$ アルキルスルホニル基、 $\text{C}_1 \sim 4$ ハロアルキルスルホニル基、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、 $\text{C}_1 \sim 4$ アルキルアミノ基または $\text{C}_1 \sim 4$ ハロアルキルアミノ基を表し、
 n は3ないし5の整数を示し、そのXは互いに同一または相異なってもよい。Yは水素原子または COR^3 を表し、

R^3 は、置換されていてもよい $\text{C}_1 \sim 6$ アルキル基（但し、その置換基は、アミノ基、アルキルアミノ基、ハロゲン原子、水酸基、メルカプト基、アルコキシ基、ハロアルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アルキルカルボニルオキシ基、アルキルチオ基、ハロアルキルチオ基、アルキルスルホキサイド基、ハロアルキルスルホキサイド基、アルキルスルホニル基、ハロアルキルスルホニル基またはシアノ基である。）、置換されていてもよい $\text{C}_3 \sim 15$ シクロアルキル基（但し、その置換基は、アルキル基、ハロアルキル基、ハロゲン原子、アミノ基、アルキルアミノ基、水酸基、メルカプト基、シアノ基、アルコキシ基、ハロアルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アルキルカルボニルオキシ基、アルキルチオ基、

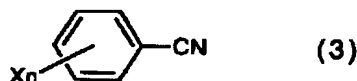
(3)

ハロアルキルチオ基、アルキルスルホキサイド基、ハロアルキルスルホキサイド基、アルキルスルホニル基、またはハロアルキルスルホニル基である。) 、置換されていてもよいC₃ ~₁₅シクロアルケニル基(但し、その置換基は、アルキル基、ハロアルキル基、ハロゲン原子、アミノ基、アルキルアミノ基、水酸基、メルカプト基、シアノ基、アルコキシ基、ハロアルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アルキルカルボニルオキシ基、アルキルチオ基、ハロアルキルチオ基、アルキルスルホキサイド基、ハロアルキルスルホキサイド基、アルキルスルホニル基、またはハロアルキルスルホニル基である。) 、C₂ ~₆ アルケニル基、C₂ ~₆ ハロアルケニル基、C₂ ~₆ アルキニル基またはC₂ ~₆ ハロアルキニル基を示す。) で表されるベンズアミドオキシム誘導体。

【請求項6】 請求項5において、nは3の整数を示し、Xの置換基としては、2位、4位および6位を示すベンズアミドオキシム誘導体。

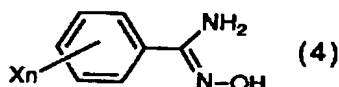
【請求項7】 一般式(3)：

【化3】



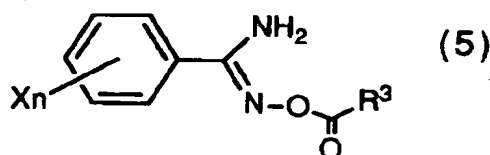
(式中Xは、ハロゲン原子、C₁ ~₄ ハロアルキル基、C₁ ~₄ アルコキシ基、C₁ ~₄ ハロアルコキシ基、C₁ ~₄ アルキルチオ基、C₁ ~₄ ハロアルキルチオ基、C₁ ~₄ アルキルスルホキサイド基、C₁ ~₄ ハロアルキルスルホキサイド基、C₁ ~₄ アルキルスルホニル基、C₁ ~₄ ハロアルキルスルホニル基、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、C₁ ~₄ アルキルアミノ基またはC₁ ~₄ ハロアルキルアミノ基を表し、nは3の整数を示し、そのXは互いに同一または相異なっているいてもよく、また、Xの置換基としては、2位、4位および6位を示す。) で表されるベンズニトリル誘導体を、ヒドロキシルアミン誘導体と反応させて、一般式(4)：

【化4】



(式中Xおよびnは、上記と同じ意味を表す。) で示されるベンズアミドオキシム誘導体を製造し、次いで、このベンズアミドオキシム誘導体と、酸ハロゲン化物もしくは酸無水物とを反応させることを特徴とする一般式(5)：

【化5】



【式中Xおよびnは、上記と同じ意味を表し、

4

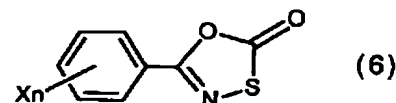
R³ は、置換されていてもよいC₁ ~₆ アルキル基(但し、その置換基は、アミノ基、アルキルアミノ基、ハロゲン原子、水酸基、メルカプト基、アルコキシ基、ハロアルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アルキルカルボニルオキシ基、アルキルチオ基、ハロアルキルチオ基、アルキルスルホキサイド基、ハロアルキルスルホキサイド基、アルキルスルホニル基、ハロアルキルスルホニル基またはシアノ基である。) 、置換されていてもよいC₃ ~₁₅シクロアルキル基(但し、その置換基は、アルキル基、ハロアルキル基、ハロゲン原子、アミノ基、アルキルアミノ基、水酸基、メルカプト基、シアノ基、アルコキシ基、ハロアルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アルキルカルボニルオキシ基、アルキルチオ基、ハロアルキルチオ基、アルキルスルホキサイド基、ハロアルキルスルホキサイド基、アルキルスルホニル基、またはハロアルキルスルホニル基である。) 、置換されていてもよいC₃ ~₁₅シクロアルケニル基(但し、その置換基は、アルキル基、ハロアルキル基、ハロゲン原子、アミノ基、アルキルアミノ基、水酸基、メルカプト基、シアノ基、アルコキシ基、ハロアルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アルキルカルボニルオキシ基、アルキルチオ基、ハロアルキルチオ基、アルキルスルホキサイド基、ハロアルキルスルホキサイド基、アルキルスルホニル基、またはハロアルキルスルホニル基である。) 、C₂ ~₆ アルケニル基、C₂ ~₆ ハロアルケニル基、C₂ ~₆ アルキニル基またはC₂ ~₆ ハロアルキニル基を示す。) で表されるベンズアミドオキシム-O-エステル誘導体の製造法。

【請求項8】 2, 6-ジクロロ-4-トリフルオロメチルベンズアミド。

【請求項9】 3, 5-ジクロロ-4-シアノベンゾトリフルオライドを、鉍酸中あるいはアルカリ金属存在下で、加水分解することを特徴とする2, 6-ジクロロ-4-トリフルオロメチルベンズアミドの製造法。

【請求項10】 一般式(6)：

【化6】



(式中Xは、ハロゲン原子、C₁ ~₄ ハロアルキル基、C₁ ~₄ アルコキシ基、C₁ ~₄ ハロアルコキシ基、C₁ ~₄ アルキルチオ基、C₁ ~₄ ハロアルキルチオ基、C₁ ~₄ アルキルスルホキサイド基、C₁ ~₄ ハロアルキルスルホキサイド基、C₁ ~₄ アルキルスルホニル基、C₁ ~₄ ハロアルキルスルホニル基、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、C₁ ~₄ アルキルアミノ基またはC₁ ~₄ ハロアルキルアミノ基を示し、nは3ないし5の整数を示し、そのXは互いに同一または相異なっているてもよい。) で表される1, 3, 4-オキサチアゾール-

(4)

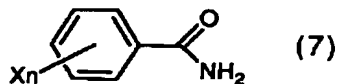
5

2-オン誘導体。

【請求項11】 請求項10において、nは3の整数を示し、Xの置換基としては、2位、4位および6位を示す1, 3, 4-オキサチアゾール-2-オン誘導体。

【請求項12】 一般式(7)：

【化7】



(式中Xは、ハロゲン原子、C₁～4ハロアルキル基、C₁～4アルコキシ基、C₁～4ハロアルコキシ基、C₁～4アルキルチオ基、C₁～4ハロアルキルチオ基、C₁～4アルキルスルホキサイド基、C₁～4ハロアルキルスルホキサイド基、C₁～4アルキルスルホニル基、C₁～4ハロアルキルスルホニル基、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、C₁～4アルキルアミノ基またはC₁～4ハロアルキルアミノ基を示し、nは3ないし5の整数を示し、そのXは互いに同一または相異なってもよい。)で表されるベンズアミド誘導体と、クロロカルボニルスルフェニルクロライドとを反応させることを特徴とする1, 3, 4-オキサチアゾール-2-オン誘導体の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、新規なジアゾール誘導体および該誘導体を有効成分として含有する有害生物防除剤並びに該誘導体の新規中間体とその製造法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、1, 2, 4-オキサジアゾール誘導体及び1, 2, 4-チアジアゾール誘導体に関しては特許及び文献に記載がある。ヘテロサイクルズ(Heterocycles)、第26巻、163頁(1987年)及びジャーナル・オブ・ヘテロサイクリック・ケミストリー(J. Heterocyclic Chem.)、第26巻、125頁(1989年)には、5-アルキル-3-フェニル-1, 2, 4-オキサジアゾール誘導体及び5-ハロアルキル-3-フェニル-1, 2, 4-オキサジアゾール誘導体に記載されている。

【0003】また、ジャーナル・オブ・ヘテロサイクリック・ケミストリー(J. Heterocyclic Chem.)、第26巻、125頁(1989年)には、5-アルキル-3-(2, 4, 6-トリメチルフェニル)-1, 2, 4-オキサジアゾール誘導体に記載されている。さらにジャーナル・オブ・オーガニック・ケミストリー(J. Org. Chem.)、第39巻、962頁(1974年)には1, 2, 4-チアジアゾール誘導体に記載されている。

【0004】しかし、これらに記載されている化合物の構造式中のベンゼン環の置換基はメチル基であるか、あるいは置換数が2置換までであり、この点が本発明化

6

物とは異なる。さらにこれらの文献には殺虫・殺ダニ活性については何も記載されていない。一方、特開平2-250873号公報には、5-フェニルもしくは3-フェニル-1, 2, 4-オキサジアゾール誘導体が除草活性を有することが記載されている。しかし、この公報で開示されている1, 2, 4-オキサジアゾール誘導体には殺虫・殺ダニ活性についてはなんら記載されていない。さらに開示されている化合物はベンゼン環の置換基が2, 4, 5位の3置換であり、しかも5位の置換基は酸素原子で結合する置換基に限定されている。

【0005】また、国際公開番号WO9109857号公報には、抗気管支痙攣作用を有する3-(2, 4, 6-トリアルキルフェニル)-1, 2, 4-オキサジアゾール誘導体に記載されているが、ベンゼン環上の置換基は本発明化合物とは異なり、さらに殺虫・殺ダニ活性に関してはなんら記載されていない。また、これら1, 2, 4-オキサジアゾール誘導体及び1, 2, 4-チアジアゾール誘導体を製造する上で重要な中間体の類似体に関しても文献に記載がある。

【0006】例えば、ジャーナル・オブ・オーガニック・ケミストリー(J. Org. Chem.)、第43巻、3736頁(1978年)には5-フェニル-1, 3, 4-オキサチアゾール-2-オンが記載されている。しかし、ベンゼン環の置換基は2置換までであり本発明化合物の中間体とは異なる。従って、本発明化合物はこれらの先行技術に包含されない新規化合物である。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】殺虫剤の長年にわたる使用により、近年、害虫が殺虫剤に対し、抵抗性を獲得し、従来の殺虫剤による防除が困難になっている。また、殺虫剤の一部は毒性が高く、あるものは残留性により生態系を乱しつつある。よって、低毒性かつ低残留性の新規な殺虫剤の開発が常に期待されている。

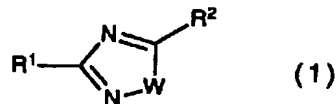
【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、一般式

(1)：

【0009】

【化8】



【0010】〔式中、Wは、酸素原子または硫黄原子を表し、R¹ および R² は、いずれか一方が、置換されていてもよいC₁～6アルキル基(但し、その置換基は、アミノ基、アルキルアミノ基、ハロゲン原子、水酸基、メルカプト基、アルコキシ基、ハロアルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アルキルカルボニルオキシ基、アルキルチオ基、ハロアルキルチオ基、アルキルスルホキサイド基、ハロアルキルスルホキサイド基、アルキルス

(5)

7

ルホニル基、ハロアルキルスルホニル基またはシアノ基である) 、

【0011】置換されていてもよいC₃～15シクロアルキル基(但し、その置換基は、アルキル基、ハロアルキル基、ハロゲン原子、アミノ基、アルキルアミノ基、水酸基、メルカプト基、シアノ基、アルコキシ基、ハロアルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アルキルカルボニルオキシ基、アルキルチオ基、ハロアルキルチオ基、アルキルスルホキサイド基、ハロアルキルスルホキサイド基、アルキルスルホニル基、またはハロアルキルスルホニル基である。) 、

【0012】置換されていてもよいC₃～15シクロアルケニル基(但し、その置換基は、アルキル基、ハロアルキル基、ハロゲン原子、アミノ基、アルキルアミノ基、水酸基、メルカプト基、シアノ基、アルコキシ基、ハロアルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アルキルカルボニルオキシ基、アルキルチオ基、ハロアルキルチオ基、アルキルスルホキサイド基、ハロアルキルスルホキサイド基、アルキルスルホニル基、またはハロアルキルスルホニル基である。) 、

【0013】置換されていてもよいアミノ基(但し、その置換基はアルキル基、ハロアルキル基、アルコキシカルボニル基またはホルミル基である。) 、C₂～6アルケニル基、C₂～6ハロアルケニル基、C₂～6アルキニル基、C₂～6ハロアルキニル基、C₁～6アルコキシ基、C₁～6ハロアルコキシ基、C₂～6アルコキシカルボニル基、C₂～6アルキルカルボニルオキシ基、C₁～6アルキルチオ基、C₁～6ハロアルキルチオ基、C₁～6アルキルスルホキサイド基、C₁～6ハロアルキルスルホキサイド基、C₁～6アルキルスルホニル基、C₁～6ハロアルキルスルホニル基、水素原子、ハロゲン原子、アミノ基、水酸基、またはメルカプト基を表し、

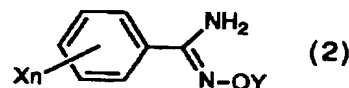
【0014】R¹ およびR² のいずれか他方が、3置換、4置換もしくは5置換のフェニル基であり、その置換基はそれぞれ独立に、ハロゲン原子、C₁～4ハロアルキル基、C₁～4アルコキシ基、C₁～4ハロアルコキシ基、C₁～4アルキルチオ基、C₁～4ハロアルキルチオ基、C₁～4アルキルスルホキサイド基、C₁～4ハロアルキルスルホキサイド基、C₁～4アルキルスルホニル基、C₁～4ハロアルキルスルホニル基、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、C₁～4アルキルアミノ基またはC₁～4ハロアルキルアミノ基を表す。(但し、一般式(1)中のWが酸素原子で、且つフェニル基の置換基が2、4、5-位の3置換体の場合には、5位の置換基が、C₁～6アルコキシ基またはC₁～6ハロアルコキシ基である場合は除く。また、一般式(1)中のR¹ がC₁～4アルキルで、且つWが酸素原子の場合には、フェニル基の置換基は2位がアミノ基で、3位が酸素原子で、5位がニトロ基の場合は除く。) 〕

8

【0015】で表される1、2、4-オキサジアゾール誘導体、1、2、4-チアジアゾール誘導体及び該誘導体の1種または2種以上を有効成分として含有する有害生物防除剤に関するものであり、さらに重要中間体である3、5-ジクロロ-4-シアノベンゾトリフルオライド及び3、5-ジクロロ-4-フルオロベンゾトリフルオライドと金属シアナイドとを反応させることを特徴とする3、5-ジクロロ-4-シアノベンゾトリフルオライドの製造法、一般式(2)：

【0016】

【化9】



【0017】〔式中Xは、ハロゲン原子、C₁～4ハロアルキル基、C₁～4アルコキシ基、C₁～4ハロアルコキシ基、C₁～4アルキルチオ基、C₁～4ハロアルキルチオ基、C₁～4アルキルスルホキサイド基、C₁～4ハロアルキルスルホキサイド基、C₁～4アルキルスルホニル基、C₁～4ハロアルキルスルホニル基、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、C₁～4アルキルアミノ基またはC₁～4ハロアルキルアミノ基を表し、nは3ないし5の整数を示し、そのXは互いに同一または相異なってもよい。〕

【0018】Yは水素原子またはCOR³を表し、R³は、置換されていてもよいC₁～6アルキル基(但し、その置換基は、アミノ基、アルキルアミノ基、ハロゲン原子、水酸基、メルカプト基、アルコキシ基、ハロアルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アルキルカルボニルオキシ基、アルキルチオ基、ハロアルキルチオ基、アルキルスルホキサイド基、ハロアルキルスルホキサイド基、アルキルスルホニル基、ハロアルキルスルホニル基またはシアノ基である。) 、

【0019】置換されていてもよいC₃～15シクロアルキル基(但し、その置換基は、アルキル基、ハロアルキル基、ハロゲン原子、アミノ基、アルキルアミノ基、水酸基、メルカプト基、シアノ基、アルコキシ基、ハロアルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アルキルカルボニルオキシ基、アルキルチオ基、ハロアルキルチオ基、アルキルスルホキサイド基、ハロアルキルスルホキサイド基、アルキルスルホニル基、またはハロアルキルスルホニル基である。) 、

【0020】置換されていてもよいC₃～15シクロアルケニル基(但し、その置換基は、アルキル基、ハロアルキル基、ハロゲン原子、アミノ基、アルキルアミノ基、水酸基、メルカプト基、シアノ基、アルコキシ基、ハロアルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アルキルカルボニルオキシ基、アルキルチオ基、ハロアルキルチオ基、アルキルスルホキサイド基、ハロアルキルスルホキサイド基、アルキルスルホニル基、またはハロアルキルスルホニル基である。) 、

(6)

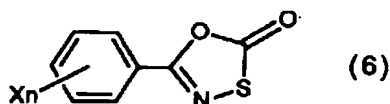
9

スルホニル基である。) 、 $C_2 \sim 6$ アルケニル基、 $C_2 \sim 6$ ハロアルケニル基、 $C_2 \sim 6$ アルキニル基または $C_2 \sim 6$ ハロアルキニル基を示す。]

【0021】で表されるベンズアミドオキシム- O -エステル誘導体、およびその製造法、さらに重要中間体である2, 6-ジクロロ-4-トリフルオロメチルベンズアミド及びその製造法、および一般式(6)：

【0022】

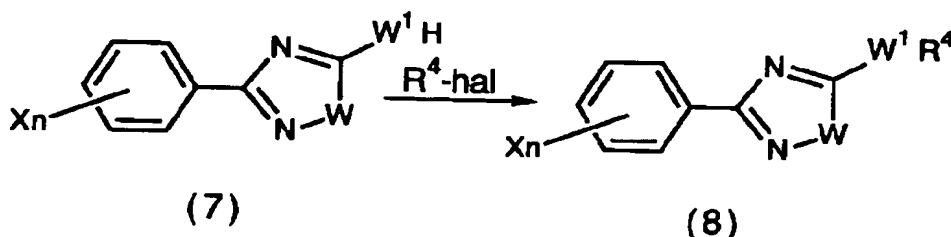
【化10】



【0023】(式中Xおよびnは、前記と同じ意味を表す。) で表される1, 3, 4-オキサチアゾール-2-オン誘導体及びその製造法に関するものである。

【0024】本発明化合物は極めて低い薬剤濃度で各種の有害生物に対して効力を示す。その有害生物としては、例えば、ツマグロヨコバイ、トビイロウンカ、モモアカアブラムシ、ニジュウヤホシテントウ、ハスモンヨトウ、コブノメイガ、コナガ等の農業害虫、ナミハダ *

【A法】 (工程1)



【0028】(式中、X、nおよびWは前記と同じ意味を表し、 W^1 は酸素原子または硫黄原子を表し、hal はハロゲン原子であり、 R^4 はアルキル基またはハロアルキル基を表す。) また、一般式(7)及び一般式

(8) は本発明化合物である。

【0029】更に詳しくは、A法は一般式(7)で示される化合物を-30℃から反応混合物の還流温度までの任意の温度において塩基存在下、不活性溶媒中で、ヨウ化メチル、ヨウ化エチル、ヨウ化プロピル、2, 2, 2-トリフルオロエチルアイオダイド、臭化エチル、塩化メチル、ジブロモジフルオロメタン、ジクロロジフルオロメタン等のアルキルハライド、ジエチル硫酸、ジメチル硫酸等のジアルキル硫酸、テトラフルオロエチレン等のフッ化オレフィン、塩化アセチル等の酸クロライド、無水酢酸、無水トリフルオロ酢酸等の酸無水物、メタン

10

*ニ、ミカンハダニ、カンザワハダニ等のダニ類、アカイエカ、イエバエ、チャバネゴキブリ、アリ、ノミ、シラミ等の衛生害虫、コクゾウムシ、コクヌストモドキ、スジマダラメイガ等の貯穀害虫、コナダニ、ヒョウヒダニ、ツメダニ等の屋内塵性ダニ、ナメクジ、カタツムリ等の軟体動物などが挙げられる。すなわち、本発明化合物は直翅目、半翅目、鱗翅目、鞘翅目、膜翅目、双翅目、シロアリ目及びダニ、シラミ類の害虫を低濃度で有効に防除できる。

10 【0025】一方、本発明者らは、本発明化合物が哺乳類、魚類、甲殻類及び益虫に対してはほとんど悪影響がなく、極めて有用な化合物であることを見出した。この効果については、後に記載した生物試験例において具体的に記載した。さらに本発明化合物を製造する際の有用な中間体の製造法に関しても鋭意検討の結果、簡便且つ高収率で得る方法を見だし本発明を完成した。

【0026】本発明化合物は、多数の方法により製造できる。これらの方法は、例えば下記のごとくである。

【0027】

【化11】

20

アルキルスルホネートまたはハロアルキルトシレート等と反応させることにより一般式(8)で表される1, 2, 4-オキサジアゾール誘導体及び1, 2, 4-チアジアゾール誘導体を合成することができることを示す。

【0030】用いられる塩基としてはナトリウムエトキシド、ナトリウムメトキシド、 t -ブトキシカリウム等のアルカリ金属アルコキシド類、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等のアルカリ金属炭酸塩、トリエチルアミン、ピリジン等の有機塩基または水素化ナトリウム等があげられる。

【0031】さらに、一般式(8)において W^1 が硫黄原子である場合、 m -クロロ過安息香酸あるいは過酸化水素等の酸化剤と反応させることにより、スルホキサイド及びスルホン誘導体の本発明化合物が製造可能である。A法において用いられる溶媒としては、メタノール、エタノール等の低級アルコール類、四塩化炭素、クロロホルム、塩化メチレン、1, 2-ジクロロエタン等

50

(7)

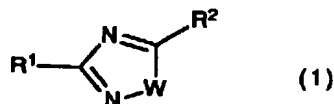
11

のハロゲン化炭化水素類、ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサン、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン等のエーテル類、アセトン等のケトン類、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類、アセトニトリル、ジメチルスルホキシド等の溶媒を単一もしくは混合溶媒等として用いることができる。場合によっては、これらの溶媒と水との混合溶媒も用いる事もでき、テトラ-n-ブチルアンモニウムプロマイド等の4級アンモニウム塩を触媒として添加する事により好結果が得られる場合もある。

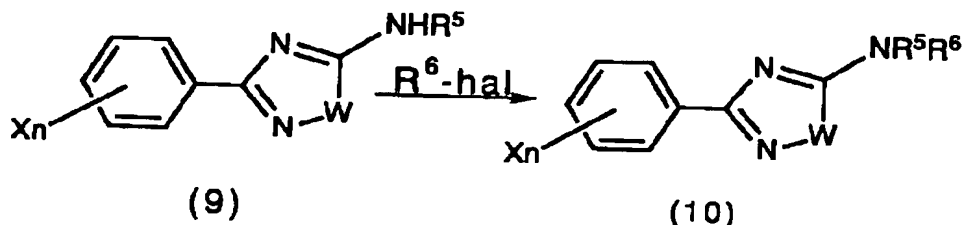
【0032】一般式(1)

【0033】

【化12】



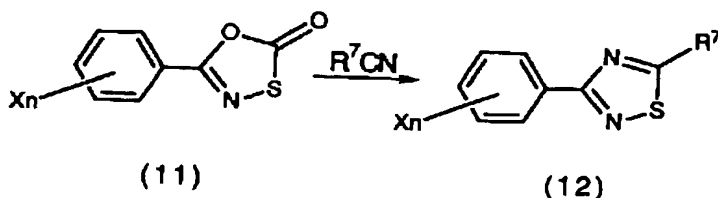
【B法】



【0037】(式中X、nおよびhalは前記と同じ意味を表し、R⁵は水素原子、アルキル基、ハロアルキル基で、R⁶はアルキル基、ハロアルキル基、アルキルカルボニル基、ハロアルキルカルボニル基、アルキルチオ基、ハロアルキルチオ基、アルキルスルホキシド基、ハロアルキルスルホキシド基、アルキルスルホニル基又はハロアルキルスルホニル基を表す。)また、一般式(9)及び一般式(10)は本発明化合物である。

【0038】B法はJ. Serb. Chem. Soc., 53, 75 (1988)等に記載の方法に準じて合成可能な一般式(9)で表される化合物を、たとえばピリジン、トリエチルアミン等の有機塩基、炭酸カリウ* 40

【C法】



【0040】(式中、Xおよびnは前記と同じ意味を表し、R⁷はアルコキシカルボニル基を表す。)また、一 50

12

【0034】(式中Wは、前記と同じ意味を表し、R¹が3置換、4置換もしくは5置換のフェニル基である場合、R²はアルキル基、ハロアルキル基、アルコキシカルボニル基、水酸基及びメルカプト基であり、R₂が3置換、4置換もしくは5置換のフェニル基である場合、R₁はアルキル基またはハロアルキル基を示す。)

【0035】で表される本発明化合物は、ヘテロサイクルズ(Heterocycles)、第26巻、163頁(1987年)及びジャーナル・オブ・ヘテロサイクリック・ケミストリー(J. Heterocyclic Chem.)、第26巻、163頁(1989年)等に記載の方法及びジャーナル・オブ・オーガニック・ケミストリー(J. Org. Chem.)第39巻962頁(1974年)及びベリヒテ(Ber.)、第24巻、385頁(1891年)等に記載の方法に準じて合成可能である。

【0036】

【化13】

* ム、水素化ナトリウム等の塩基存在下、四塩化炭素、クロロホルム、塩化メチレン、1, 2-ジクロロエタン等のハロゲン化炭化水素類、ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサン等のエーテル類、アセトン等のケトン類、ジメチルホルムアミド等のアミド類、ジメチルスルホキシド等の溶媒中において-30℃から反応混合物の還流温度の任意の温度において各種ハライドと反応させることにより一般式(10)で表される本発明化合物を合成できることを表す。

【0039】

【化14】

一般式(12)は本発明化合物である。

【0041】C法においては、一般式(11)で示され

(8)

13

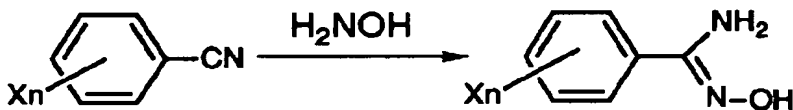
る1, 3, 4-オキサチアゾール-2-オン誘導体とニトリル誘導体を無溶媒あるいは不活性溶媒中反応させる事により一般式(12)の本発明化合物を得る事ができる。用いられる溶媒及び反応温度等の条件はA法とほぼ同じである。

【0042】次に本発明化合物を製造する上で有用な新規化合物である中間体及びその製造法について記載する。尚、これら中間体及びその製造法も本発明に包含される。新規化合物であり、本発明化合物である3, 5-ジクロロ-4-シアノーベンゾトリフルオライドの合成は、容易に入手可能である3, 5-ジクロロ-4-フル

オロベンゾトリフルオライドを原料とし、例えば青酸ナ*

[D法]

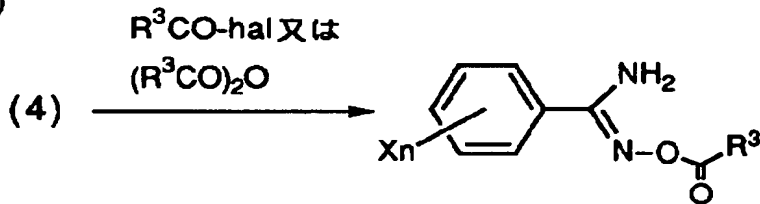
(工程1)



(3)

(4)

(工程2)



(5)

【0045】(式中、X、n、R³ およびhalは前記と同じ意味を表す。)また、一般式(4)および一般式(5)は本発明化合物である。

【0046】D法は本発明化合物であるベンズアミドオキシム誘導体並びにベンズアミドオキシム-*o*-エステルの製造法を示す。さらに詳しくは工程1において一般式(3)で示されるベンゾニトリル誘導体を不活性溶媒中、塩基存在下塩酸ヒドロキシルアミン、硫酸ヒドロキシルアミン等のヒドロキシルアミン類と反応させること

*トリウム、青酸カリウム、青酸銅等の金属シアナイドをA法に準ずる溶媒及び反応温度において反応させることにより容易に且つ高収率で製造可能である。

【0043】さらに、この3, 5-ジクロロ-4-シアノーベンゾトリフルオライドを硫酸等の鉱酸中、或いは水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化バリウム等のアルカリ金属存在下で加水分解を行う事により、本発明化合物である2, 6-ジクロロ-4-トリフルオロベンズアミドが製造可能である。

【0044】

【化15】

により一般式(4)で示されるベンズアミドオキシム誘導体を製造することが可能である。

【0047】さらに工程2で不活性溶媒中、必要ならば適当な塩基の存在下酸ハロゲン化物或いは酸無水物を反応させることにより一般式(5)で表されるベンズアミドオキシム-*o*-エステルを製造することが可能である。

【0048】

【化16】

(9)

15

[E法]



(7)

【0049】(式中Xおよびnは、前記と同じ意味を表す。)また、一般式(6)は本発明化合物である。

【0050】E法は一般式(7)で示されるベンズアミド誘導体を、クロロスルフェニルカルボニルクロライドと不活性溶媒中、塩基存在下或いは無塩基状態で反応させる事により、一般式(6)で表される1, 3, 4-オキサチアゾール-2-オン誘導体の製造が可能であることを示すものである。用いられる溶媒、塩基及び反応温度などの条件は、A法の工程1とほぼ同じである。

【0051】前記の製造法において、各反応物質のモル比には特に制限はないが、等モル又はそれに近い比率で反応を行うのが有利である。

【0052】本発明化合物を精製する必要が生じた場合は、再結晶、カラムクロマトグラフィー、薄層クロマトグラフィー等の任意の精製方法によって分離、精製する

16

(6)

ことができる。尚、本発明に包含される化合物の中で不斉炭素原子を有する化合物の場合には、光学活性な化合物(+)体及び(-)体が含まれる。

【0053】さらに、立体配置異性体が存在する場合には、シス体及びトランス体が含まれる。本発明に包含される化合物としては、例えば第1表に示す化合物が挙げられるが、第1表に示す化合物は例示のためのものであって、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、表中の記号はそれぞれ以下の意味を表す。

Me:メチル基、Et:エチル基、Pr:プロピル基、Bu:ブチル基、-n:ノルマル、-i:イソ、-t:ターシャリー。

【0054】

【化17】

(10)

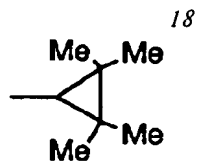
17



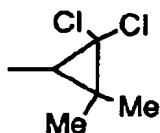
P-1



P-2



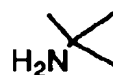
P-3



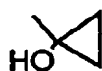
P-4



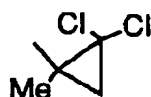
P-5



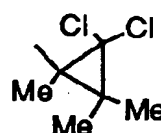
P-6



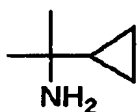
P-7



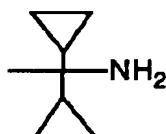
P-8



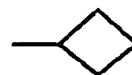
P-9



P-10



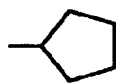
P-11



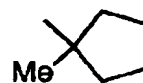
P-12



P-13



P-14

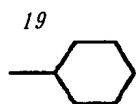


P-15

【0055】

【化18】

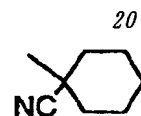
(11)



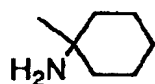
P-16



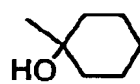
P-17



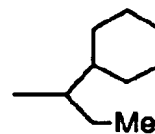
P-18



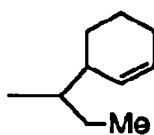
P-19



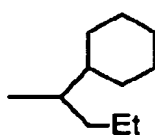
P-20



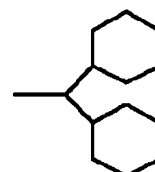
P-21



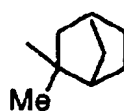
P-22



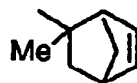
P-23



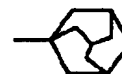
P-24



P-25



P-26



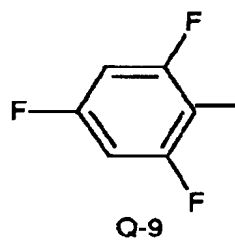
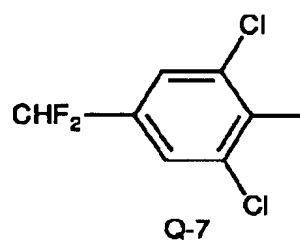
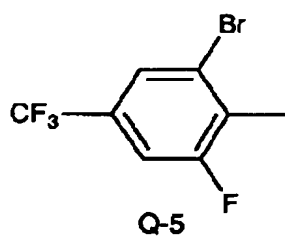
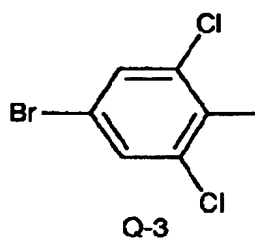
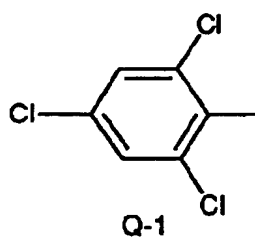
P-27

【0056】

【化19】

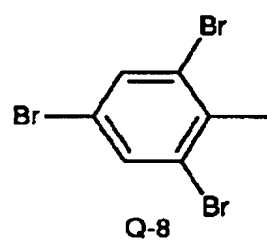
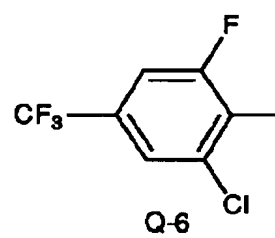
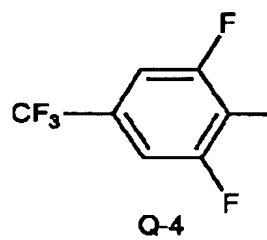
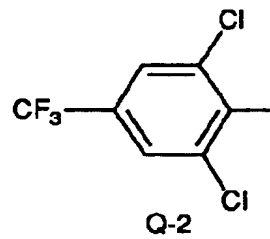
(12)

21



【0057】

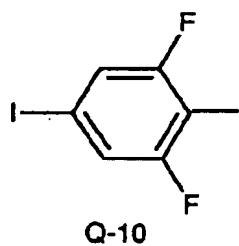
22



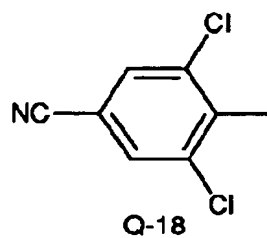
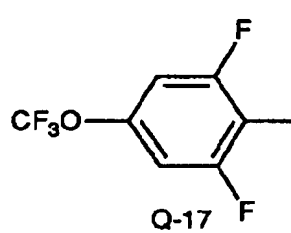
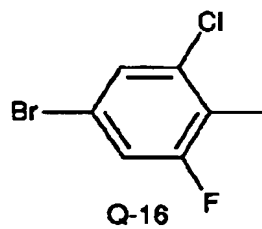
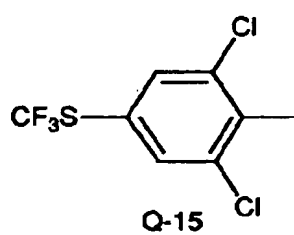
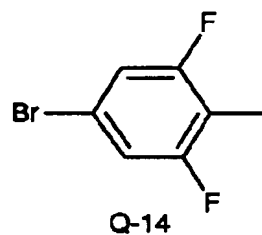
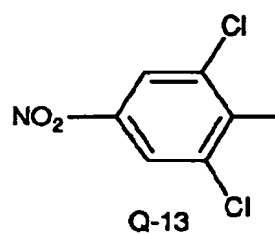
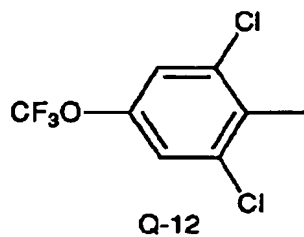
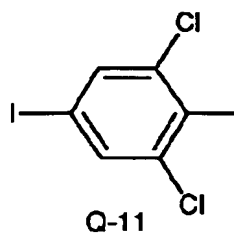
【化20】

(13)

23

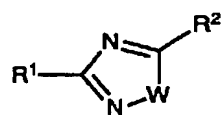


24



【0058】第 1 表
【0059】
【化21】

40 【0060】
【表1】



R ¹	R ²	W
Me	Q 2	O

(14)

25		26
E t	Q 6	S
P r-n	Q 4	O
P r-i	Q 1 8	S
CH (Me) CH ₂ C l	Q 9	O
CH (Me) CH ₂ B r	Q 7	S
CH (Me) CH ₂ B u-t	Q 8	O
CH (Me) CH ₂ NH ₂	Q 1 4	O
CH (Me) CH ₂ NMe ₂	Q 2	O
CH (Me) CN	Q 1 5	O
CH (Me) P r-n	Q 1 2	S
CH (Me) P r-i	Q 1 3	O
CH (Me) CH=CH ₂	Q 1 7	O
CH (Me) CH ₂ CH=CH ₂	Q 1 5	S
CH (CF ₃) CH ₂ OH	Q 4	O
CH (CF ₃) CH ₂ OMe	Q 6	S
CH (E t) ₂	Q 2	S
CH (P r-n) ₂	Q 1 3	S
CH (E t) B u-n	Q 4	O
CH (E t) CH ₂ P r-i	Q 5	O
CH (CH ₂ B r) ₂	Q 1 2	O
CH (CH ₂ B u-t) ₂	Q 1 3	S

【0061】

* * 【表2】

第1表 (続)

R ¹	R ²	W
B u-n	Q 1 2	O
CH ₂ CH=CH ₂	Q 4	S
CH ₂ OH	Q 7	S
CH ₂ F	Q 8	O
CH ₂ C l	Q 1 4	S
CH ₂ B r	Q 5	O
CH ₂ I	Q 4	S
CH ₂ CN	Q 5	O
CH ₂ CF ₃	Q 1 5	S
CH ₂ B u-t	Q 4	O
CH ₂ CN	Q 5	S
CH ₂ NH ₂	Q 1 7	O
CH ₂ NHMe	Q 8	S
CH ₂ CH (Me) E t	Q 1 4	O
CH ₂ CH (Me) CH ₂ CH=CH ₂	Q 5	S
C (Me) ₂ F	Q 5	S
C (Me) ₂ I	Q 1	O
C (Me) ₂ OH	Q 6	S
C (Me) ₂ OMe	Q 8	O
C (Me) ₂ OE t	Q 7	S
C (Me) ₂ OP r-n	Q 8	O
C (Me) ₂ OP r-i	Q 9	S

(15)

【0062】

27

28

* * 【表3】

第1表 (続)

R ¹	R ²	W
C (Me) ₂ OBu-n	Q 1 5	S
C (Me) ₂ OBu-t	Q 5	O
C (Me) ₂ NH ₂	Q 5	O
C (Me) ₂ NHMe	Q 6	S
C (Me) ₂ NHCF ₂ Br	Q 1 2	O
C (Me) ₂ NHCF ₃	Q 1	S
C (Me) ₂ NHEt	Q 9	O
C (Me) ₂ NHPr-n	Q 4	S
C (Me) ₂ NHPr-i	Q 5	O
C (Me) ₂ NHBU-n	Q 2	S
C (Me) ₂ NHBU-t	Q 1 2	O
C (Me) (CH ₂ Br) Br	Q 1 1	S
C (Me) (CH ₂ OH) ₂	Q 2	S
C (Me) (CH ₂ OH) NH ₂	Q 1 3	S
C (Me) (CH ₂ Cl) ₂	Q 1 2	O
C (Me) (Et) Br	Q 8	S
C (Me) (Et) OH	Q 7	O
C (Me) (Pr-i) NH ₂	Q 8	S
C (Me) =CH ₂	Q 9	O
C (Me) ₂ CH ₂ OH	Q 5	O
C (Me) ₂ CH ₂ Cl	Q 4	S
C (Me) ₂ CH ₂ Br	Q 5	O

【0063】

※ ※ 【表4】

第1表 (続)

R ¹	R ²	W
C (Me) ₂ CH ₂ CN	Q 6	S
C (Me) ₂ CH ₂ C (Cl) =CH ₂	Q 1 2	O
C (Me) ₂ CH ₂ CH=CH ₂	Q 1	S
C (Me) ₂ CHCl ₂	Q 9	O
C (Et) ₂ OH	Q 9	O
C (Et) ₂ CN	Q 5	O
C (Pr-i) ₂ NH ₂	Q 1 3	O
C (CH ₂ Cl) ₃	Q 3	O
P-1 2	Q 1 3	O
P-3	Q 1 5	S
P-4	Q 8	O
P-4	Q 9	O
P-1 1	Q 1 5	S
P-4	Q 5	S
P-6	Q 4	S
P-1 6	Q 9	O
P-8	Q 1 5	S

(16)

<i>29</i>		<i>30</i>
P-8	Q 5	O
P-7	Q 4	S
P-9	Q 7	O
P-1 2	Q 8	O
P-5	Q 9	S

【0064】

* * 【表5】

第1表 (続)

R ¹	₁₀ R ²	W
P-1 8	Q 1 5	S
P-1 6	Q 5	S
P-6	Q 1 3	O
P-1 2	Q 1 2	O
P-1 2	Q 1 3	S
P-1 3	Q 1 2	O
P-1 3	Q 1 3	S
P-1 4	Q 1 5	O
P-4	Q 3	O
P-2 1	Q 3	S
P-2 4	Q 2	S
P-2 5	Q 4	S
P-2 6	Q 3	O
P-2 6	Q 1 3	O
P-2 3	Q 1 2	O
P-2 4	Q 1 3	S
P-2 5	Q 1 5	O
P-8	Q 1	S
P-2 3	Q 6	O
P-2	Q 8	O
P-1 2	Q 7	S
P-1 3	Q 8	S

【0065】

※ ※ 【表6】

第1表 (続)

R ¹	R ²	W
P-1 4	Q 9	S
P-5	Q 1 5	O
P-5	Q 5	O
P-1 5	Q 4	S
P-8	Q 9	S
P-7	Q 1 5	O
P-1 4	Q 5	O
P-5	Q 4	O
P-3	Q 7	O
P-5	Q 8	S
P-9	Q 9	O

(17)

31		32
P-19	Q15	S
P-23	Q5	O
P-2	Q4	O
P-12	Q9	S
P-13	Q15	S
P-14	Q5	S
P-11	Q4	O
P-13	Q8	O
P-11	Q7	S
P-8	Q8	S
P-19	Q9	O

【0066】

* * 【表7】
第1表 (続)

R ¹	R ²	W
P-13	Q15	O
P-21	Q6	O
P-22	Q8	O
P-20	Q3	S
P-25	Q11	O
P-26	Q2	S
P-22	Q13	O
P-7	Q12	O
P-9	Q13	S
P-12	Q18	S
P-5	Q13	S
P-8	Q15	O
P-17	Q3	O
P-6	Q3	S
C (Me) ₂ SH	Q15	S
C (Me) ₂ SMe	Q13	O
C (Me) ₂ SOMe	Q18	S
C (Me) ₂ SO ₂ Me	Q15	O
C (Me) ₂ SCF ₂ Br	Q1	O
C (Me) ₂ SOCF ₂ Br	Q9	S
C (Me) ₂ SO ₂ CF ₂ Br	Q18	S
C (Me) ₂ SCF ₃	Q4	S

【0067】

※ ※ 【表8】
第1表 (続)

R ¹	R ²	W
C (Me) ₂ SOCF ₃	Q5	O
C (Me) ₂ SO ₂ CF ₃	Q15	O
C (Me) ₂ SEt	Q4	S
C (Me) ₂ SOEt	Q3	S
C (Me) ₂ SO ₂ Et	Q13	O

(18)

33		34
C (Me) ₂ SP r-n	Q 1 2	O
C (Me) ₂ SOP r-n	Q 1 3	O
C (Me) ₂ SO ₂ P r-n	Q 1 5	S
C (Me) ₂ SP r-i	Q 1	O
C (Me) ₂ SOP r-i	Q 6	S
C (Me) ₂ SO ₂ P r-i	Q 8	O
C (Me) ₂ SBu-n	Q 7	S
C (Me) ₂ SOBu-n	Q 8	S
C (Me) ₂ SO ₂ Bu-n	Q 9	O
C (Me) ₂ SBu-t	Q 1 5	O
C (Me) ₂ SOBu-t	Q 5	S
C (Me) ₂ SO ₂ Bu-t	Q 4	S
CCl ₃	Q 1 5	O
CF ₂ Cl	Q 5	O
CF ₂ Br	Q 4	S
CF ₂ (CF ₂) ₂ CF ₃	Q 8	S
CF ₂ CF ₂ H	Q 9	O

【0068】

* * 【表9】

第1表 (続)

R ¹	R ²	W
CO ₂ H	Q 1 5	O
CO ₂ Me	Q 1 8	O
CO ₂ E t	Q 4	S
CO ₂ P r-n	Q 9	O
CO ₂ P r-i	Q 1 5	S
CO ₂ Bu-n	Q 5	O
CO ₂ Bu-t	Q 4	S
CONH ₂	Q 1 8	S
CN	Q 9	O
NH ₂	Q 5	S
NHCHO	Q 1 3	O
NHCO ₂ Me	Q 1 2	S
NHCO ₂ E t	Q 1 3	O
NHMe	Q 1 5	O
NHE t	Q 3	S
NHCF ₂ Br	Q 3	O
NHCF ₃	Q 2	O
NHP r-n	Q 1 5	O
NHP r-i	Q 1 3	O
NHBu-n	Q 9	S
NH-P-16	Q 7	O
N (CHO) Me	Q 1 8	O

【0069】

※ ※ 【表10】

第1表 (続)

R ¹	50 R ²	W
----------------	-------------------	---

(19)

35

36

N (CHO) Et	Q 2	S
N (CHO) CF ₂ Br	Q 2	O
N (CHO) CF ₃	Q 1 5	O
N (CHO) Pr-n	Q 1 2	S
N (CHO) Pr-i	Q 1 3	O
N (CHO) Bu-n	Q 1 5	S
N (CHO) Bu-t	Q 1 5	O
N (CHO) Bu-t	Q 4	S
NMe ₂	Q 1 0	O
N (Me) Et	Q 1	S
N (Me) CF ₂ Br	Q 2	O
N (Me) CF ₃	Q 1 3	O
N (Me) Pr-n	Q 4	O
N (Me) Pr-i	Q 5	O
N (Me) Bu-n	Q 1 2	S
N (Me) Bu-t	Q 1 3	O
N (CF ₃) ₂	Q 1 5	S
NEt ₂	Q 1 2	O
N (Et) CF ₂ Br	Q 4	O
N (Et) CF ₃	Q 7	S
N (Et) Pr-n	Q 8	S
N (Et) Pr-i	Q 1 7	S

【0070】

* * 【表11】

第1表 (続)

R ¹	R ²	W
N (Et) Bu-n	Q 5	O
N (Et) Bu-t	Q 1 8	O
N (Pr-n) CF ₂ Br	Q 1 5	S
N (Pr-n) CF ₃	Q 4	O
N (Pr-n) ₂	Q 1	O
N (Pr-n) Pr-i	Q 2	S
N (Pr-n) Bu-n	Q 1 3	O
N (Pr-n) Bu-t	Q 4	S
OH	Q 1 3	S
OMe	Q 1 5	S
OCF ₂ Br	Q 1 2	O
OCF ₃	Q 4	O
OCF ₂ CF ₂ H	Q 7	S
OEt	Q 8	S
OPr-n	Q 1 7	S
OPr-i	Q 5	O
OBu-n	Q 1 8	O
OBu-t	Q 5	S
SH	Q 2	O
SMe	Q 1 3	O
SOMe	Q 4	O

(20)

³⁷
SO₂Me

Q 5

³⁸
S

【0071】

* * 【表12】

第1表 (続)

R ¹	R ²	W
SEt	Q12	O
SOEt	Q13	O
SO ₂ Et	Q15	S
SPr-n	Q12	O
SOPr-n	Q4	S
SO ₂ Pr-n	Q7	O
SPr-i	Q8	O
SOPr-i	Q17	S
SO ₂ Pr-i	Q5	O
SBu-n	Q18	O
SOBu-n	Q5	O
SO ₂ Bu-n	Q15	O
SBu-t	Q4	S
SOBu-t	Q3	O
SO ₂ Bu-t	Q1	O

【0072】

※ ※ 【表13】

第1表 (続)

R ¹	R ²	W
Q2	Me	O
Q6	Et	S
Q4	Pr-n	O
Q18	Pr-i	S
Q9	CH(Me)CH ₂ Cl	O
Q7	CH(Me)CH ₂ Br	S
Q8	CH(Me)CH ₂ Bu-t	O
Q14	CH(Me)CH ₂ NH ₂	O
Q2	CH(Me)CH ₂ NMe ₂	O
Q15	CH(Me)CN	O
Q12	CH(Me)Pr-n	S
Q13	CH(Me)Pr-i	O
Q17	CH(Me)CH=CH ₂	O
Q15	CH(Me)CH ₂ CH=CH ₂	S
Q4	CH(CF ₃)CH ₂ OH	O
Q6	CH(CF ₃)CH ₂ OMe	S
Q2	CH(Et) ₂	S
Q13	CH(Pr-n) ₂	S
Q4	CH(Et)Bu-n	O
Q5	CH(Et)CH ₂ Pr-i	O
Q12	CH(CH ₂ Br) ₂	O
Q13	CH(CH ₂ Bu- ⁵⁰) ₂	S

(21)

39

40

【0073】

* * 【表14】
第1表 (続)

R ¹	R ²	W
Q12	Bu-n	O
Q4	CH ₂ CH=CH ₂	S
Q7	CH ₂ OH	S
Q8	CH ₂ F	O
Q14	CH ₂ Cl	S
Q5	CH ₂ Br	O
Q4	CH ₂ I	S
Q5	CH ₂ CN	O
Q4	CH ₂ Bu-t	O
Q5	CH ₂ CN	S
Q17	CH ₂ NH ₂	O
Q8	CH ₂ NHMe	S
Q14	CH ₂ CH (Me) Et	O
Q5	CH ₂ CH (Me) ₂₀ CH ₂ CH=CH ₂	S
Q5	C (Me) ₂ F	S
Q1	C (Me) ₂ I	O
Q6	C (Me) ₂ OH	S
Q8	C (Me) ₂ OMe	O
Q7	C (Me) ₂ OEt	S
Q8	C (Me) ₂ OPr-n	O
Q9	C (Me) ₂ OPr-i	S
Q15	C (Me) ₂ OBu-n	S

【0074】

※₃₀※ 【表15】
第1表 (続)

R ¹	R ²	W
Q5	C (Me) ₂ OBu-t	O
Q5	C (Me) ₂ NH ₂	O
Q6	C (Me) ₂ NHMe	S
Q12	C (Me) ₂ NHCF ₂ Br	O
Q1	C (Me) ₂ NHCF ₃	S
Q9	C (Me) ₂ NHEt	O
Q4	C (Me) ₂ NHPr-n	S
Q5	C (Me) ₂ NHPr-i	O
Q2	C (Me) ₂ NHBu-n	S
Q12	C (Me) ₂ NHBu-t	O
Q11	C (Me) ₂ (CH ₂ Br)Br	S
Q2	C (Me) ₂ (CH ₂ OH) ₂	S
Q13	C (Me) ₂ (CH ₂ OH)NH ₂	S
Q12	C (Me) ₂ (CH ₂ Cl) ₂	O
Q8	C (Me) ₂ (Et)Br	S
Q7	C (Me) ₂ (Et)OH	O

(22)

41		42
Q 8	C (Me) (P r-i) NH ₂	S
Q 9	C (Me) =CH ₂	O
Q 5	C (Me) ₂ CH ₂ OH	O
Q 4	C (Me) ₂ CH ₂ C l	S
Q 5	C (Me) ₂ CH ₂ B r	O
Q 6	C (Me) ₂ CH ₂ CN	S

【0075】

* * 【表16】

第1表 (続)

R ¹	R ²	W
Q 1 2	C (Me) ₂ CH ₂ C (C l) =CH ₂	O
Q 1	C (Me) ₂ CH ₂ CH=CH ₂	S
Q 9	C (Me) ₂ CHC l ₂	O
Q 9	C (E t) ₂ OH	O
Q 5	C (E t) ₂ CN	O
Q 1 3	C (P r-i) ₂ NH ₂	O
Q 3	C (CH ₂ C l) ₃	O
Q 1 3	P-1 2	O
Q 1 5	P-3	S
Q 8	P-4	O
Q 9	P-4	O
Q 1 5	P-1 1	S
Q 5	P-4	S
Q 4	P-6	S
Q 9	P-1 6	O
Q 1 5	P-8	S
Q 5	P-8	O
Q 4	P-7	S
Q 7	P-9	O
Q 8	P-1 2	O
Q 9	P-5	S
Q 1 5	P-1 8	S

【0076】

※ ※ 【表17】

第1表 (続)

R ¹	R ²	W
Q 5	P-1 6	S
Q 1 3	P-6	O
Q 1 2	P-1 2	O
Q 1 3	P-1 2	S
Q 1 2	P-1 3	O
Q 1 3	P-1 3	S
Q 1 5	P-1 4	O
Q 3	P-4	O
Q 3	P-2 1	S
Q 2	P-2 4	S

(23)

43		44
Q 4	P-2 5	S
Q 3	P-2 6	O
Q 1 3	P-2 6	O
Q 1 2	P-2 3	O
Q 1 3	P-2 4	S
Q 1 5	P-2 5	O
Q 1	P-8	S
Q 6	P-2 3	O
Q 8	P-2	O
Q 7	P-1 2	S
Q 8	P-1 3	S
Q 9	P-1 4	S

【0077】

* * 【表18】
第1表 (続)

R ¹	R ²	W
Q 1 5	P-5	O
Q 5	P-5	O
Q 4	P-1 5	S
Q 9	P-8	S
Q 1 5	P-7	O
Q 5	P-1 4	O
Q 4	P-5	O
Q 7	P-3	O
Q 8	P-5	S
Q 9	P-9	O
Q 1 5	P-1 9	S
Q 5	P-2 3	O
Q 4	P-2	O
Q 9	P-1 2	S
Q 1 5	P-1 3	S
Q 5	P-1 4	S
Q 4	P-1 1	O
Q 8	P-1 3	O
Q 7	P-1 1	S
Q 8	P-8	S
Q 9	P-1 9	O
Q 1 5	P-1 3	O

【0078】

※ ※ 【表19】
第1表 (続)

R ¹	R ²	W
Q 6	P-2 1	O
Q 8	P-2 2	O
Q 3	P-2 0	S
Q 1 1	P-2 5	O

(24)

45		46
Q 2	P - 2 6	S
Q 1 3	P - 2 2	O
Q 1 2	P - 7	O
Q 1 3	P - 9	S
Q 1 8	P - 1 2	S
Q 1 3	P - 5	S
Q 1 5	P - 8	O
Q 3	P - 1 7	O
Q 3	P - 6	S
Q 1 5	C (Me) ₂ SH	S
Q 1 3	C (Me) ₂ SMe	O
Q 1 8	C (Me) ₂ SOMe	S
Q 1 5	C (Me) ₂ SO ₂ Me	O
Q 1	C (Me) ₂ SCF ₂ Br	O
Q 9	C (Me) ₂ SOCF ₂ Br	S
Q 1 8	C (Me) ₂ SO ₂ CF ₂ Br	S
Q 4	C (Me) ₂ SCF ₃	S
Q 5	C (Me) ₂ SOCF ₃	O

【0079】

* 20 * 【表20】

第1表 (続)

R ¹	R ²	W
Q 1 5	C (Me) ₂ SO ₂ CF ₃	O
Q 4	C (Me) ₂ SEt	S
Q 3	C (Me) ₂ SOEt	S
Q 1 3	C (Me) ₂ SO ₂ Et	O
Q 1 2	C (Me) ₂ SP _{r-n}	O
Q 1 3	C (Me) ₂ SOP _{r-n}	O
Q 1 5	C (Me) ₂ SO ₂ P _{r-n}	S
Q 1	C (Me) ₂ SP _{r-i}	O
Q 6	C (Me) ₂ SOP _{r-i}	S
Q 8	C (Me) ₂ SO ₂ P _{r-i}	O
Q 7	C (Me) ₂ SB _{u-n}	S
Q 8	C (Me) ₂ SOB _{u-n}	S
Q 9	C (Me) ₂ SO ₂ B _{u-n}	O
Q 1 5	C (Me) ₂ SB _{u-t}	O
Q 5	C (Me) ₂ SOB _{u-t}	S
Q 4	C (Me) ₂ SO ₂ B _{u-t}	S
Q 1 5	CCl ₃	O
Q 5	CF ₂ Cl	O
Q 4	CF ₂ Br	S
Q 8	CF ₂ (CF ₂) ₂ CF ₃	S
Q 9	CF ₂ CF ₂ H	O
Q 1 5	CO ₂ H	O

【0080】

※ ※ 【表21】

第1表 (続)

(25)

47 R ¹	R ²	48 W
Q 1 8	CO ₂ Me	O
Q 4	CO ₂ E t	S
Q 9	CO ₂ P r -n	O
Q 1 5	CO ₂ P r -i	S
Q 5	CO ₂ B u -n	O
Q 4	CO ₂ B u -t	S
Q 1 8	CONH ₂	S
Q 9	CN	O
Q 5	NH ₂	S
Q 1 3	NHCHO	O
Q 1 2	NHCO ₂ Me	S
Q 1 3	NHCO ₂ E t	O
Q 1 5	NHMe	O
Q 3	NHE t	S
Q 3	NHCF ₂ B r	O
Q 2	NHCF ₃	O
Q 1 5	NHP r -n	O
Q 1 3	NHP r -i	O
Q 9	NHB u -n	S
Q 7	NH-P-1 6	O
Q 1 8	N (CHO) Me	O
Q 2	N (CHO) E t	S

【0081】

* * 【表22】

第1表 (続)

R ¹	R ²	W
Q 2	N (CHO) CF ₂ B r	O
Q 1 5	N (CHO) CF ₃	O
Q 1 2	N (CHO) P r -n	S
Q 1 3	N (CHO) P r -i	O
Q 1 5	N (CHO) B u -n	S
Q 1 5	N (CHO) B u -t	O
Q 4	N (CHO) B u -t	S
Q 1 0	NMe ₂	O
Q 1	N (Me) E t	S
Q 2	N (Me) CF ₂ B r	O
Q 1 3	N (Me) CF ₃	O
Q 4	N (Me) P r -n	O
Q 5	N (Me) P r -i	O
Q 1 2	N (Me) B u -n	S
Q 1 3	N (Me) B u -t	O
Q 1 5	N (CF ₃) ₂	S
Q 1 2	NE t ₂	O
Q 4	N (E t) CF ₂ B r	O
Q 7	N (E t) CF ₃	S
Q 8	N (E t) P r -n	S

(26)

49		50
Q 1 7	N (E t) P r -i	S
Q 5	N (E t) B u -n	O

【0082】

* * 【表23】

第1表 (続)

R ¹	R ²	W
Q 1 8	N (E t) B u -t	O
Q 1 5	N (P r -n) C F ₁₀ B r	S
Q 4	N (P r -n) C F ₃	O
Q 1	N (P r -n) ₂	O
Q 2	N (P r -n) P r -i	S
Q 1 3	N (P r -n) B u -n	O
Q 4	N (P r -n) B u -t	S
Q 1 3	OH	S
Q 1 5	OMe	S
Q 1 2	OCF ₂ B r	O
Q 4	OCF ₃	O
Q 7	OCF ₂ C F ₂ H	S
Q 8	OE t	S
Q 1 7	OP r -n	S
Q 1 8	OB u -n	O
Q 5	OB u -t	S
Q 2	SH	O
Q 1 3	SMe	O
Q 4	SOMe	O
Q 5	SO ₂ Me	S
Q 1 2	SE t	O
Q 1 3	SOE t	O

【0083】

※ ※ 【表24】

第1表 (続)

R ¹	R ²	W
Q 1 5	SO ₂ E t	S
Q 1 2	SP r -n	O
Q 4	SOP r -n	S
Q 7	SO ₂ P r -n	O
Q 8	SP r -i	O
Q 1 7	SOP r -i	S
Q 5	SO ₂ P r -i	O
Q 1 8	SB u -n	O
Q 5	SOB u -n	O
Q 1 5	SO ₂ B u -n	O
Q 4	SB u -t	S
Q 3	SOB u -t	O
Q 1	SO ₂ B u -t	O

(27)

【0084】

51

52

* * 【表25】
第1表 (続)

R ¹	R ²	W
C (Me) ₂ Cl	Q1	O
C (Me) ₂ Br	Q1	O
C (Me) ₂ CN	Q1	O
Bu-t	Q1	O
C (Me) ₂ OCF ₂ Br	Q1	O
C (Me) ₂ OCF ₃	Q1	O
C (Me) Et ₂	Q1	O
C (Me) ₂ Et	Q1	O
C (Et) ₂ Br	Q1	O
CEt ₃	Q1	O
P-2	Q1	O
P-3	Q1	O
P-8	Q1	O
CF ₃	Q1	O
CF ₂ CF ₃	Q1	O
CF ₂ CF ₂ CF ₃	Q1	O
OCF ₂ Br	Q1	O
OCF ₃	Q1	O
SCF ₃	Q1	O
SOCF ₃	Q1	O
SO ₂ CF ₃	Q1	O
SCF ₂ Br	Q1	O

【0085】

※ ※ 【表26】
第1表 (続)

R ¹	R ²	W
SOCF ₂ Br	Q1	O
SO ₂ CF ₂ Br	Q1	O
C (Me) ₂ Cl	Q1	S
C (Me) ₂ Br	Q1	S
C (Me) ₂ CN	Q1	S
Bu-t	Q1	S
C (Me) ₂ OCF ₂ Br	Q1	S
C (Me) ₂ OCF ₃	Q1	S
C (Me) Et ₂	Q1	S
C (Me) ₂ Et	Q1	S
C (Et) ₂ Br	Q1	S
CEt ₃	Q1	S
P-2	Q1	S
P-3	Q1	S
P-8	Q1	S
CF ₃	Q1	S
CF ₂ CF ₃	Q1	S

(28)

⁵³		⁵⁴
CF ₂ CF ₂ CF ₃	Q 1	S
OCF ₂ Br	Q 1	S
OCF ₃	Q 1	S
SCF ₃	Q 1	S
SOCF ₃	Q 1	S

【0086】

* * 【表27】

第1表 (続)

R ¹	₁₀ R ²	W
SO ₂ CF ₃	Q 1	S
SCF ₂ Br	Q 1	S
SOCF ₂ Br	Q 1	S
SO ₂ CF ₂ Br	Q 1	S
C (Me) ₂ Cl	Q 2	O
C (Me) ₂ Br	Q 2	O
C (Me) ₂ CN	Q 2	O
Bu-t	Q 2	O
C (Me) ₂ OCF ₂ Br	Q 2	O
C (Me) ₂ OCF ₃	Q 2	O
C (Me) Et ₂	Q 2	O
C (Me) ₂ Et	Q 2	O
C (Et) ₂ Br	Q 2	O
CEt ₃	Q 2	O
P-2	Q 2	O
P-3	Q 2	O
P-8	Q 2	O
CF ₃	Q 2	O
CF ₂ CF ₃	Q 2	O
CF ₂ CF ₂ CF ₃	Q 2	O
OCF ₂ Br	Q 2	O
OCF ₃	Q 2	O

【0087】

※ ※ 【表28】

第1表 (続)

R ¹	R ²	W
SCF ₃	Q 2	O
SOCF ₃	Q 2	O
SO ₂ CF ₃	Q 2	O
SCF ₂ Br	Q 2	O
SOCF ₂ Br	Q 2	O
SO ₂ CF ₂ Br	Q 2	O
C (Me) ₂ Cl	Q 2	S
C (Me) ₂ Br	Q 2	S
C (Me) ₂ CN	Q 2	S
Bu-t	Q 2	S
C (Me) ₂ OCF ₂ Br	Q 2	S

(29)

55		56
C (Me) ₂ OCF ₃	Q 2	S
C (Me) Et ₂	Q 2	S
C (Me) ₂ Et	Q 2	S
C (Et) ₂ Br	Q 2	S
CEt ₃	Q 2	S
P-2	Q 2	S
P-3	Q 2	S
P-8	Q 2	S
CF ₃	Q 2	S
CF ₂ CF ₃	Q 2	S
CF ₂ CF ₂ CF ₃	Q 2	S

【0088】

* * 【表29】
第1表 (続)

R ¹	R ²	W
OCF ₂ Br	Q 2	S
OCF ₃	Q 2	S
SCF ₃	Q 2	S
SOCF ₃	Q 2	S
SO ₂ CF ₃	Q 2	S
SCF ₂ Br	Q 2	S
SOCF ₂ Br	Q 2	S
SO ₂ CF ₂ Br	Q 2	S

【0089】

※ ※ 【表30】
第1表 (続)

R ¹	R ²	W
Q 1	C (Me) ₂ Cl	O
Q 1	C (Me) ₂ Br	O
Q 1	C (Me) ₂ CN	O
Q 1	Bu-t	O
Q 1	C (Me) ₂ OCF ₂ Br	O
Q 1	C (Me) ₂ OCF ₃	O
Q 1	C (Me) Et ₂	O
Q 1	C (Me) ₂ CH ₂ Cl	O
Q 1	C (Me) ₂ CHCl ₂	O
Q 1	C (Me) ₂ Et	O
Q 1	C (Et) ₂ Br	O
Q 1	CEt ₃	O
Q 1	P-2	O
Q 1	P-3	O
Q 1	P-8	O
Q 1	CF ₃	O
Q 1	CF ₂ CF ₃	O
Q 1	CF ₂ CF ₂ CF ₃	O
Q 1	OCF ₂ Br	O

(30)

57		58
Q 1	OCF ₃	O
Q 1	SCF ₃	O
Q 1	SOCF ₃	O

【0090】

* * 【表31】
第1表 (続)

R ¹	R ²	W
Q 1	SO ₂ CF ₃	O
Q 1	SCF ₂ Br	O
Q 1	SOCF ₂ Br	O
Q 1	SO ₂ CF ₂ Br	O
Q 1	C (Me) ₂ Cl	S
Q 1	C (Me) ₂ Br	S
Q 1	C (Me) ₂ CN	S
Q 1	Bu-t	S
Q 1	C (Me) ₂ OCF ₂ Br	S
Q 1	C (Me) ₂ OCF ₃	S
Q 1	C (Me) ₂ Et	S
Q 1	C (Me) ₂ CH ₂ Cl	S
Q 1	C (Me) ₂ CHCl ₂	S
Q 1	C (Me) ₂ Et	S
Q 1	C (Et) ₂ Br	S
Q 1	CEt ₃	S
Q 1	P-2	S
Q 1	P-3	S
Q 1	P-8	S
Q 1	CF ₃	S
Q 1	CF ₂ CF ₃	S
Q 1	CF ₂ CF ₂ CF ₃	S

【0091】

※ ※ 【表32】
第1表 (続)

R ¹	R ²	W
Q 1	OCF ₂ Br	S
Q 1	OCF ₃	S
Q 1	SCF ₃	S
Q 1	SOCF ₃	S
Q 1	SO ₂ CF ₃	S
Q 1	SCF ₂ Br	S
Q 1	SOCF ₂ Br	S
Q 1	SO ₂ CF ₂ Br	S
Q 2	C (Me) ₂ Cl	O
Q 2	C (Me) ₂ Br	O
Q 2	C (Me) ₂ CN	O
Q 2	Bu-t	O
Q 2	C (Me) ₂ OCF ₂ Br	O

(31)

59		60
Q 2	C (Me) ₂ OCF ₃	O
Q 2	C (Me) ₂ Et ₂	O
Q 2	C (Me) ₂ CH ₂ Cl	O
Q 2	C (Me) ₂ CHCl ₂	O
Q 2	C (Me) ₂ Et	O
Q 2	C (Et) ₂ Br	O
Q 2	CEt ₃	O
Q 2	P-2	O
Q 2	P-3	O

【0092】

* * 【表33】
第1表 (続)

R ¹	R ²	W
Q 2	P-8	O
Q 2	CF ₃	O
Q 2	CF ₂ CF ₃	O
Q 2	CF ₂ CF ₂ CF ₃	O
Q 2	OCF ₂ Br	O
Q 2	OCF ₃	O
Q 2	SCF ₃	O
Q 2	SO CF ₃	O
Q 2	SO ₂ CF ₃	O
Q 2	SCF ₂ Br	O
Q 2	SO CF ₂ Br	O
Q 2	SO ₂ CF ₂ Br	O
Q 2	C (Me) ₂ Cl	S
Q 2	C (Me) ₂ Br	S
Q 2	C (Me) ₂ CN	S
Q 2	Bu-t	S
Q 2	C (Me) ₂ OCF ₂ Br	S
Q 2	C (Me) ₂ OCF ₃	S
Q 2	C (Me) ₂ Et ₂	S
Q 2	C (Me) ₂ CH ₂ Cl	S
Q 2	C (Me) ₂ CHCl ₂	S
Q 2	C (Me) ₂ Et	S

【0093】

※ ※ 【表34】
第1表 (続)

R ¹	R ²	W
Q 2	C (Et) ₂ Br	S
Q 2	CEt ₃	S
Q 2	P-2	S
Q 2	P-3	S
Q 2	P-8	S
Q 2	CF ₃	S
Q 2	CF ₂ CF ₃	S

(32)

61		62
Q 2	$\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$	S
Q 2	OCF_2Br	S
Q 2	OCF_3	S
Q 2	SCF_3	S
Q 2	SO CF_3	S
Q 2	SO_2CF_3	S
Q 2	SCF_2Br	S
Q 2	$\text{SO CF}_2\text{Br}$	S
Q 2	$\text{SO}_2\text{CF}_2\text{Br}$	S

【0094】本発明化合物を有害生物防除剤として使用するに当たっては、一般に適当な担体、例えばクレー、タルク、ベントナイト、珪藻土等の固体担体或は水、メタノール、エタノール等のアルコール類、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、塩素化炭化水素類、エーテル類、ケトン類、酢酸エチル等のエステル類、ジメチルホルムアミド等の酸アミド類の液体担体と混用して適用することができ、所望により乳剤、油剤、水和剤、粉剤、粒剤、フロアブル剤等の任意の剤型として実用に供することができる。

* 【0095】又、必要に応じて製剤時又は散布時に多種の除草剤、各種殺虫剤、殺菌剤、植物生長調節剤、共力剤等と混合施用してもよい。本発明化合物の施用薬量は適用場面、施用時期、施用方法、対象有害生物、栽培作物等により差異はあるが、一般には有効成分量としてヘクタール当り、0.005～50kg程度が適当である。次に、本発明の各種製剤の配合割合及び種類を第2表に記載する。

【0096】

* 20 【表35】

第2表

	有効成分	担体	界面活性剤	他の成分（補助剤）
乳剤	1～25	52～95	3～20	0～20
油剤	1～30	57～99		
フロアブル	1～70	10～90	1～20	0～10
水和剤	1～70	15～93	3～10	0～5
粉剤	0.01～30	67～99.5		0～3
粒剤	0.01～30	67～99.5		0～8

上記表中の数値は、重量%を示す。

【0097】施用に際しては、乳剤、油剤、フロアブル剤及び水和剤の場合では所定量の水で希釈して散布し、粉剤及び粒剤の場合では水で希釈することなく、そのまま直接散布する。次に、上記各製剤中の各成分の例を挙げる。

【0098】乳剤

有効成分 : 本発明化合物

担体 : キシレン、ジメチルホルムアミド、メチルナフタレン、シクロヘキサノン、ジクロロベンゼン、イソホロン

界面活性剤 : ソルポール2600、ソルポール3005、ソルポール3353

その他の成分 : ピペロニルブトキサイド、ベンゾトリアゾール

【0099】油剤

有効成分 : 本発明化合物

担体 : キシレン、メチルセロゾルブ、ケロシン

【0100】フロアブル剤

有効成分 : 本発明化合物

担体 : 水

界面活性剤 : ルノックス1000C、ソルポール3353、ソプロファーFL、ニッポール、アグリソールS-710、リグニンスルホン酸ソーダ

その他の成分 : ザンサンガム、ホルマリン、エチレングリコール、プロピレングリコール

【0101】水和剤

有効成分 : 本発明化合物

担体 : 炭酸カルシウム、カオリナイト、ジークライトD、ジークライトPPF、珪藻土、タルク

界面活性剤 : ソルポール5039、ルノックス1000C、リグニンスルホン酸カルシウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ、ソルポール5050、ソルポール005D、ソルポール5029-0

その他の成分 : カーブレックス#80

【0102】粉剤

有効成分 : 本発明化合物

(33)

63

担体 : 炭酸カルシウム、カオリナイト、ジークライトD、タルク

その他の成分 : ジイソプロピルホスフェート、カープレックス#80

【0103】粒剤(1)

有効成分 : 本発明化合物

担体 : 炭酸カルシウム、カオリナイト、ベントナイト、タルク

その他の成分 : リグニンスルホン酸カルシウム、ポリビニルアルコール

粒剤(2) [ベイト剤]

有効成分 : 本発明化合物

担体 : 小麦粉、フスマ、コーン・グリッド、ジークライトD

その他の成分 : パラフィン、大豆油

【0104】

【実施例】

実施例(合成例、製剤例、試験例)

以下、本発明について実施例(合成例、製剤例、試験例)を具体的に挙げて詳述する。

【0105】合成例

本発明に包含される化合物は、以下に示した合成例に基づき製造することができるが、本発明はこれらの化合物のみに限定されるものではない。

【0106】合成例1

3-(2, 4, 6-トリクロロフェニル)-5-(t-ブチル)-1, 2, 4-オキサジアゾール(本発明化合物No. 1)

t-ブチル(2, 4, 6-トリクロロ)ベンズアミドオキシム-O-エステル0.6g及びジメチルホルムアミド(以下、DMFと略す。)3mlの溶液を140℃で1.5時間攪拌した。反応溶液を水に注ぎ、ジエチルエーテルで抽出、水洗、乾燥後溶媒を留去し、目的とする3-(2, 4, 6-トリクロロフェニル)-5-(t-ブチル)-1, 2, 4-オキサジアゾール0.51gを得た。

mp. 54.0-57.5℃

【0107】合成例2

3-(2, 4, 6-トリクロロフェニル)-5-[N-(t-ブチルアミノ)]-1, 2, 4-オキサジアゾール(本発明化合物No. 2)

2, 4, 6-トリクロロベンズアミドオキシム1.0g、t-ブチルイソチオシアネート0.48g及びトルエン20mlの混合物を6.5時間還流した。溶媒を留去し、残渣を分取薄層クロマトグラフィー(シリカゲル、クロロホルム)で精製し、3-(2, 4, 6-トリクロロフェニル)-5-[N-(t-ブチルアミノ)]-1, 2, 4-オキサジアゾール0.35gを得た。

mp. 140.0-141.5℃

【0108】合成例3

64

3-(2, 4, 6-トリクロロフェニル)-5-[N-メチル-N-(t-ブチルアミノ)]-1, 2, 4-オキサジアゾール(本発明化合物No. 3)

3-(2, 4, 6-トリクロロフェニル)-5-[N-(t-ブチルアミノ)]-1, 2, 4-オキサジアゾール0.2g及びDMF3mlの混合物に水素化ナトリウム(55%)0.03gを添加し、室温下30分攪拌した。ヨウ化メチル0.17gを加えさらに1時間攪拌を行った。溶媒を留去した後、残渣にジエチルエーテルを加え、溶解した。その溶液を水洗、乾燥後再び溶媒を留去し、目的物0.21gを得た。

mp. 108.0-109.0℃

【0109】合成例4

3-(2, 6-ジクロロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-5-(t-ブチル)-1, 2, 4-オキサジアゾール(本発明化合物No. 4)

t-ブチル(2, 6-ジクロロ-4-トリフルオロメチル)ベンズアミドオキシム-O-エステル0.22g及びDMF3mlの溶液を140℃で9.5時間攪拌した。

反応溶液を水に注ぎ、ジエチルエーテルで抽出、水洗、乾燥後溶媒を留去し、目的とする3-(2, 6-ジクロロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-5-(t-ブチル)-1, 2, 4-オキサジアゾール0.09gを得た。

mp. 66.0-67.0℃

【0110】合成例5

3-(2, 6-ジクロロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-5-メルカプト-1, 2, 4-チアジアゾール(本発明化合物No. 5)

2, 6-ジクロロ-4-トリフルオロメチルベンズアミドオキシム2.0g、水酸化カリウム0.58g、二硫化炭素2.2ml及びエタノール20mlの混合物を14時間加熱還流した。溶媒を留去し、残渣に水を加えジエチルエーテルで洗浄した。水層に塩酸を加え酸性としたのち、酢酸エチルで抽出、無水硫酸ナトリウム上で乾燥した。溶媒を留去し、得られた粗結晶をヘキサンで洗浄し乾燥後、3-(2, 6-ジクロロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-5-メルカプト-1, 2, 4-チアジアゾール0.41gを得た。

mp. 167.0-168.0℃

【0111】合成例6

3-(2, 6-ジクロロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-5-トリフルオロメチルチオ-1, 2, 4-チアジアゾール(本発明化合物No. 6)

3-(2, 6-ジクロロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-5-メルカプト-1, 2, 4-チアジアゾール0.30g及びDMF3mlの溶液に氷冷下、55%水素化ナトリウム0.047gを加え、1.5時間室温で反応を行った。S-(トリフルオロメチル)ジベンゾチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート0.43

(34)

65

gを加え、さらに1.5時間反応を続けた。反応終了後、混合物を氷水中に注ぎ、酢酸エチルで抽出、水洗後無水硫酸ナトリウム上で乾燥し溶媒を留去した。残渣を分取薄層クロマトグラフィーにより精製し、3-(2,6-ジクロロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-5-トリフルオロメチルチオ-1,2,4-チアジアゾール0.15gを油状物として得た。

¹H-NMR (CDCl₃, δ-TMS); 7.70 (2H, s) ppm.

MS (FAB) m/z 399 (M⁺ + 1).

【0112】合成例7

3-(2,4,6-トリクロロフェニル)-5-エトキシカルボニル-1,2,4-チアジアゾール (本発明化合物No. 7)

66

* 5-(2,4,6-トリクロロフェニル)-1,3,4-オキサチアゾール-2-オン0.5g、シアノギ酸エチル0.7g及びn-ドデカン2mlの混合物を140℃で14時間攪拌した。減圧下溶媒を留去し、残渣を分取薄層クロマトグラフィーで精製し、3-(2,4,6-トリクロロフェニル)-5-エトキシカルボニル-1,2,4-チアジアゾール0.18gを得た。

mp. 94.0-95.5℃

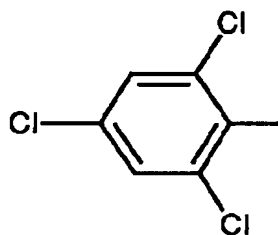
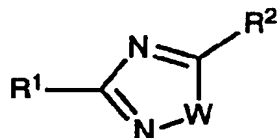
上記合成例に示したいずれかの方法に準じて製造した化合物を第3表に示す。

10 化合物を第3表に示す。

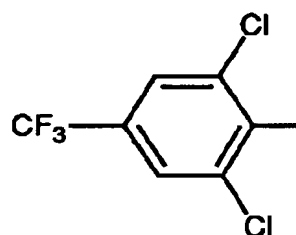
【0113】第3表

【0114】

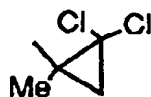
【化22】



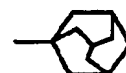
Q-1



Q-2



P-8



P-27

【0115】

※ ※ 【表36】

No.	R ¹	R ²	W	mp (°C)
8	Q 1	P - 8	O	103.0-105.0
9	Q 1	P - 2 7	O	123.5-126.5
10	Q 1	C(CH ₃) ₂ Br	O	59.0-61.5
11	Q 1	Pr-i	O	54.5-56.0
12	Q 1	CF ₃	O	nd 1.5072 (21.2)
13	Q 1	CCl ₃	O	84.5-85.5
14	Q 1	SH	S	143.5-145.0
15	Q 1	SCF ₂ Br	S	oil
16	Q 1	SOCF ₂ Br	S	85.5-87.0

(35)

67				68
17	Bu-t	Q1	O	oil
18	Q2	P-8	O	oil
19	Q1	C(CH ₃) ₂ CH ₂ Cl	O	oil
20	Q2	CF ₃	O	oil
21	Q2	CF ₂ CF ₃	O	oil
22	Q2	C(CH ₃) ₂ CH ₂ Cl	O	oil
23	Q2	C(CH ₃) ₂ CHCl ₂	O	oil

第3表中の化合物No. 15, 17, 18, 19, 20, 22, 23の各分析データは下記の通りである。

【0116】化合物No. 15

¹H-NMR (CDCl₃, δ-TMS); 7.45 (2H, s) ppm.

MS (EI) m/z 424 (M⁺).

【0117】化合物No. 17

¹H-NMR (CDCl₃, δ-TMS); 1.46 (9H, s), 7.55 (2H, s) ppm.

MS (FAB) m/z 305 (M⁺ + 1).

【0118】化合物No. 18

¹H-NMR (CDCl₃, δ-TMS); 1.86 (1H, d, J=8Hz), 1.93 (9H, s), 2.70 (1H, d, J=8Hz) 7.75 (2H, s) ppm.

【0119】化合物No. 19

¹H-NMR (CDCl₃, δ-TMS); 1.60 (6H, s), 3.80 (2H, s), 7.39 (2H, s) ppm.

【0120】化合物No. 20

¹H-NMR (CDCl₃, δ-TMS); 7.69 (2H, s) ppm.

MS (FD) m/z 350 (M⁺).

【0121】化合物No. 22

¹H-NMR (CDCl₃, δ-TMS); 1.62 (6H, s), 3.84 (2H, s), 7.70 (2H, s) ppm.

【0122】化合物No. 23

¹H-NMR (CDCl₃, δ-TMS); 1.31 (6H, s), 6.23 (1H, s), 7.72 (2H, s) ppm.

【0123】合成例8

3, 5-ジクロロ-4-シアノベンゾトリフルオライド (本発明化合物No. 24)

3, 5-ジクロロ-4-フルオロベンゾトリフルオライド26.8g及びジメチルスルホキシド100mlの混合物に、室温下青酸カリウム8.1gを少量ずつ加えた。さらに室温で5時間攪拌した後、反応混合物を氷水中に注ぎ、ヘキサンで抽出、水洗、無水硫酸ナトリウム上で乾燥し、溶媒を留去したのち油状の3, 5-ジクロロ-4-シアノベンゾトリフルオライド26.1g得た。

n_D = 1.4968 (23.7℃)

【0124】合成例9

2, 6-ジクロロ-4-トリフルオロメチルベンズアミドオキシム (本発明化合物No. 25) 及びt-ブチル (2, 6-ジクロロ-4-トリフルオロメチル) ベンズアミドオキシム-O-エステル (本発明化合物No. 26)

3, 5-ジクロロ-4-シアノベンゾトリフルオライド5.0g, 塩酸ヒドロキシルアミン4.4g, 水酸化ナトリウム2.5g, 水10ml及びエタノール50mlの混合物を3.5時間加熱還流した。溶媒を留去し、酢酸エチルを加え、有機層を乾燥した後、溶媒を再び留去し油状物を得た。この油状物を分取液体クロマトグラフィーにより精製し、2, 6-ジクロロ-4-トリフルオロメチルベンズアミドオキシム 3.77gを得た。

mp. 164.5-167.0℃

【0125】2, 6-ジクロロ-4-トリフルオロメチルベンズアミドオキシム1.0g, ピバロイルクロライド0.53g及びベンゼン15mlの混合物を10時間還流した。溶媒を留去し、得られた粗結晶を分取液体クロマトグラフィーにより精製し、t-ブチル (2, 6-ジクロロ-4-トリフルオロメチル) ベンズアミドオキシム-O-エステル0.25gを得た。

mp. 220-221℃

【0126】合成例10

2, 4, 6-トリクロロベンズアミドオキシム (本発明化合物No. 27) 及びt-ブチル (2, 4, 6-トリクロロ) ベンズアミドオキシム-O-エステル (本発明化合物No. 28)

2, 4, 6-トリクロロベンゾニトリル20g, 塩酸ヒドロキシルアミン20g, 水酸化ナトリウム12.5g, 水50ml及びエタノール200mlの混合物を7時間還流した。室温まで冷却した後、ろ過して不溶物を除去し溶媒を留去した。残渣に酢酸エチルを加え、水洗し無水硫酸ナトリウムで乾燥後、溶媒を留去した。得られた粗結晶を分取液体クロマトグラフィー (アセトニトリル: 水=4:1) で精製し、2, 4, 6-トリクロロベンズアミドオキシム19gを得た。

mp. 166.0-168.0℃

【0127】2, 4, 6-トリクロロベンズアミドオキシム1.0g, ピバロイルクロライド0.54g及びベンゼン20mlの混合物を1.5時間還流した。溶媒を

(36)

69

留去し、得られた粗結晶をイソプロピルエーテルで洗浄後乾燥し、 α -ブチル(2, 4, 6-トリクロロ)ベンズアミドオキシム- α -エステル0.71gを得た。

mp. 207.0-208.0℃

【0128】同様に2, 4, 6-トリクロロベンズアミドオキシムと2, 2-ジクロロ-1-メチルシクロプロパンカルボン酸クロライドより2, 2-ジクロロ-1-メチルシクロプロピル(2, 4, 6-トリクロロ)ベンズアミドオキシム- α -エステル(本発明化合物No. 29)を得た。mp. 123.5-125.0℃

2, 4, 6-トリクロロベンズアミドオキシムとアダマンタンカルボン酸クロライドよりアダマンチル(2, 4, 6-トリクロロ)ベンズアミドオキシム- α -エステル(本発明化合物No. 30)を得た。

mp. 231.0-232.0℃

【0129】2, 4, 6-トリクロロベンズアミドオキシムとプロモイソブタン酸クロライドよりプロモイソプロピル(2, 4, 6-トリクロロ)ベンズアミドオキシム- α -エステル(本発明化合物No. 31)を得た。

mp. 124.0-127.0℃

【0130】2, 4, 6-トリクロロベンズアミドオキシムとイソブタン酸クロライドよりイソプロピル(2, 4, 6-トリクロロ)ベンズアミドオキシム- α -エステル(本発明化合物No. 32)を得た。

mp. 135.0-137.0℃

【0131】合成例11

2, 6-ジクロロ-4-トリフルオロメチルベンズアミド*

製剤例1 乳剤

本発明化合物

キシレン

N, N-ジメチルホルムアミド

ソルボール2680

(非イオン性界面活性剤とアニオン性界面活性剤との混合物：(東邦化学工業(株)商品名)

以上を均一に混合して乳剤とする。

【0135】使用に際しては、上記乳剤を50~200※

製剤例2 水和剤

本発明化合物

ジークライトPFP

(カオリナイトとセリサイトの混合物：ジークライト工業(株)商品名)

ソルボール5039

(アニオン性界面活性剤：東邦化学工業(株)商品名)

カープレックス#80

(ホワイカーボン：塩野義製薬(株)商品名)

リグニンスルホン酸カルシウム

以上を均一に混合粉砕して水和剤とする。

【0137】使用に際しては、上記水和剤を50~20

000倍に希釈して有効成分量がヘクタール当り、0.

70

*ド(本発明化合物No. 33)

3, 5-ジクロロ-4-シアノベンゾトリフルオライド10g、水酸化ナトリウム3.2g、水10ml及びエタノール50mlの混合物を5.5時間還流した。溶媒を留去し、水を加え不溶物を除去した。水層をジエチルエーテルで抽出し水洗後、無水硫酸ナトリウム上で乾燥し再び溶媒を留去した。得られた結晶をベンゼンで再結晶し2, 6-ジクロロ-4-トリフルオロメチルベンズアミド9.5gを得た。

mp. 133.0-136.0℃

【0132】合成例12

5-(2, 4, 6-トリクロロフェニル)-1, 3, 4-オキサチアゾール-2-オン(本発明化合物No. 34)

2, 4, 6-トリクロロベンズアミド5.0g、クロロカルボニルスルフェニルクロライド4.3g及びトルエン50mlの混合物を8時間還流した。反応混合物を室温まで冷却し、水洗、無水硫酸ナトリウム上で乾燥し、溶媒を留去した。残渣をヘキサン-イソプロピルエーテルで処理し、溶媒を留去したのち、5-(2, 4, 6-トリクロロフェニル)-1, 3, 4-オキサチアゾール-2-オン5.2gを油状物として得た。

【0133】製剤例

次に、本発明化合物を有効成分とする有害生物防除剤の製剤例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。尚、以下の製剤例において、「部」は重量部を意味する。

【0134】

_____	5部
_____	70部
_____	20部
_____	5部

※00倍に希釈して有効成分量がヘクタール当り0.005~50kgになるように散布する。

【0136】

_____	20部
_____	66部
_____	4部
_____	3部
_____	2部

005~50kgになるように散布する。

【0138】

50

(37)

71

製剤例3 油剤

本発明化合物	_____	10部
メチルセルソルブ	_____	90部

以上を均一に混合して油剤とする。使用に際しては、上記油剤を50～20000倍に希釈して有効成分量がヘクタール当り、0.005～50kgになるように散布*

* する。

【0139】

製剤例4 粉剤

本発明化合物	_____	3.0部
カープレックス#80	_____	0.5部
(ホワイカーボン：塩野義製薬(株)商品名)		
クレー	_____	95部
リン酸ジイソプロピル	_____	1.5部

以上を均一に混合粉碎して粉剤とする。

※ 布する。

【0140】使用に際しては、上記粉剤を有効成分量がヘクタール当り、0.005～50kgになるように散布※

【0141】

製剤例5 粒剤

本発明化合物	_____	5部
ベントナイト	_____	54部
タルク	_____	40部
リグニンスルホン酸カルシウム	_____	1部

以上を混合粉碎して少量の水を加えて攪はん混合し、押出式造粒機で造粒し、乾燥して粒剤とする。

★ヘクタール当り、0.005～50kgになるように散布する。

【0142】使用に際しては、上記粒剤を有効成分量が★

【0143】

製剤例6 フロアブル剤

本発明化合物	_____	35部
ソルポール3353	_____	10部
(非イオン性界面活性剤：東邦化学工業(株)商品名)		
ルノックス1000C	_____	0.5部
(陰イオン性界面活性剤：東邦化学工業(株)商品名)		
1%ザンサンガム水溶液	_____	20部
(天然高分子)		
水	_____	4.5部

有効成分(本発明化合物)を除く上記の成分を均一に溶解し、ついで本発明化合物を加えよく攪はんした後、サンドミルにて湿式粉碎してフロアブル剤を得る。

【0144】使用に際しては、上記フロアブル剤を50～20000倍に希釈して有効成分量がヘクタール当り、0.005～50kgになるように散布する。

【0145】試験例

次に、本発明化合物の有害生物防除剤としての有用性について、以下の試験例において具体的に説明する。

【0146】

試験例1 トビイロウンカに対する殺虫試験

明細書に記載された本発明化合物の5%乳剤(化合物によって25%水和剤を共試)を展着剤の入った水で希釈して、1000ppm濃度の薬液に調製した。この薬液を1/20,000アールのポットに植えたイネの茎葉に十分量散布した。風乾燥後、円筒をたて、トビイロウンカの2令幼虫をポット当り、10頭放虫し、蓋をし、恒温室に保管した。調査は6日経過後に行い死虫率を下

記の計算式から求めた。尚、試験は2区制で行った。

【0147】

死虫率(%) = (死虫数 / 放虫数) × 100
その結果、以下の化合物が100%の死虫率を示した。
本発明化合物：No. 1, 6, 8, 10, 11, 13, 15, 17, 18, 19, 22, 23

【0148】

試験例2 ニジュウヤホシテントウに対する殺虫試験
明細書に記載された本発明化合物の5%乳剤(化合物によって25%水和剤を共試)を展着剤の入った水で希釈して、1000ppm濃度の薬液に調製しこの薬液中にトマトの葉を約10秒間浸漬し、風乾後シャーレに入れ、この中にニジュウヤホシテントウ2令幼虫をシャーレ当り10頭を放虫し蓋をして25℃恒温室に収容し、6日経過後の死虫率を下記の計算式から求めた。尚、試験は2区制で行った。

【0149】

死虫率(%) = (死虫数 / 放虫数) × 100

(38)

73

その結果、以下の化合物が100%の死虫率を示した。
本発明化合物：No. 1, 6, 10, 11, 13, 15, 17, 18, 19, 22

【0150】試験例3 ナミハダニに対する効力試験
インゲンの葉をリーフパンチを用いて径3.0cmの円形に切りとり、径7cmのスチロールカップ上の湿った濾紙上に置いた。これにナミハダニ幼虫を1葉当たり10頭接種した。明細書に記載された本発明化合物の5%乳剤（化合物によっては25%水和剤を共試）を展着剤の入った水で希釈して、1000ppmの濃度の薬液に調整しこの薬液をスチロールカップ当たり2mlずつ回転式散布塔を用いて散布し、25℃の恒温室に収容し、96時間経過後の死虫率を下記の計算式から求めた。尚、試験は2区制で行った。

【0151】

死虫率(%) = (死虫数 / 放虫数) × 100
その結果、以下の化合物が100%の死虫率を示した。
本発明化合物：No. 15

【0152】

試験例4 モモアカアブラムシに対する効力試験

74

1/20, 000アールのポットに植えた4~5葉期のカンランに成虫或いは幼虫を合計30頭接種した。明細書に記載された本発明化合物の5%乳剤（化合物によっては25%水和剤を共試）を展着剤の入った水で希釈して、1000ppmの濃度の薬液に調整し、この薬液を株あたり10ml土壌灌注した後、30mlをスプレーガンにて均一に散布した。調査は6日経過後に行い死虫率を下記の計算式から求めた。尚、試験は2区制で行った。

10 【0153】死虫率(%) = { 1 - (生存虫数 / 放虫数) } × 100

その結果、以下の化合物が100%の死虫率を示した。
本発明化合物：No. 3, 8, 11

【0154】

【発明の効果】本発明化合物は多くの農業害虫、ハダニ類に対して優れた殺虫・殺ダニ活性を有し、かつ哺乳類、魚類及び益虫に対してはほとんど悪影響を及ぼさない。従って、本発明化合物は、有用な有害生物防除剤を提供することができる。

20

フロントページの続き

(72)発明者 梅原 利之
埼玉県南埼玉郡白岡町大字白岡1470日産化学工業株式会社生物科学研究所内

(72)発明者 工藤 正毅
埼玉県南埼玉郡白岡町大字白岡1470日産化学工業株式会社生物科学研究所内

(72)発明者 井上 洋一
埼玉県南埼玉郡白岡町大字白岡1470日産化学工業株式会社生物科学研究所内